

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Welber de Jesus Mendes Lima

**Estudo de Primeiros Princípios de Nanotubos de
Carbono de Camada Dupla**

São Luís-MA, Brasil

2008

Welber de Jesus Mendes Lima

**Estudo de Primeiros Princípios de Nanotubos de
Carbono de Camada Dupla**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física como parte final
dos requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr.^a. Silvete Coradi
Guerini

São Luís–MA, Brasil

2008

Lima, Welber de Jesus Mendes.

Estudo de primeiros princípios de nanotubos de carbono de camada dupla / Welber de Jesus Mendes Lima. – 2008.

91f.

Orientador: Silvete Coradi Guerini.

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, São Luis, 2008.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Carbono de camada dupla-nanotubos. 3. Teoria do funcional da densidade. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

CDU 539.2:547.12

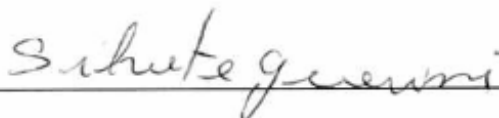
Welber de Jesus Mendes Lima

Estudo de Primeiros Princípios de Nanotubos de Carbono de Camada Dupla

Dissertação apresentada a Pós-Graduação de
Física da Universidade Federal do Maranhão
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Física.

Aprovada em: 18/03/2008

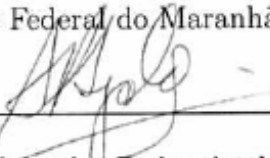
BANCA EXAMINADORA



Prof. Drª. Silvette Coradi Guerini (Orientadora)

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão



Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

Doutor em Física

Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. David Lima Azevedo

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

À minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida concedida e por me dar força e dedicação para prosseguir nos momentos mais difíceis.

À Professora Dr^a. Silvete Coradi Guerini, pela orientação, incentivo, amizade e dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física, pela participação na minha formação acadêmica e em especial aos seguintes professores: Prof. Dr. David Lima Azevedo pela ajuda no âmbito computacional e pela amizade, Prof. Dr^a. Maria Consuelo Alves Lima e ao Prof. Dr. Humberto da Silva Filomeno.

Aos meus pais, Francisco dos Santos Lima e Lauriléa dos Socorro Mendes Lima, pelo carinho e apoio durante toda a minha vida; são as melhores coisas da minha vida.

Às minhas duas irmãs, Joseane e Rejane, pelo carinho, paciência e amizade.

Aos meus amigos da Pós-Graduação (Samir, Edvan Moreira, Karl Marx, Eden Santos, Edson Firmino, Newton, Carlos Eduardo e Nívea Fernanda) e aos que estiveram comigo na graduação (Jorge, Heberval, Alexsandra, Geise, Arivaldo e Luzianny).

A todos da Coordenação de Pós-graduação.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), da UFMA, onde foi realizado grande parte desse trabalho.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), da UNICAMP -SP.

E finalmente à FAPEMA pelo apoio financeiro durante minha formação.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono de camada dupla (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) do tipo *zig-zag* dopados com os átomos de Nitrogênio e Boro tanto no tubo interno como no tubo externo. Para estudar tais propriedades, utilizamos o método *ab initio* com uso da teoria do funcional de densidade na aproximação do gradiente generalizado. Todas as simulações foram realizadas com a utilização do código SIESTA. Através dos resultados encontrados observamos que as propriedades eletrônicas, analisadas via estrutura de bandas, são afetadas com a introdução de impurezas neste sistema. Os resultados mostram que o átomo de Nitrogênio atua como um dopante tipo-*n* e o átomo de Boro atua como um dopante tipo-*p*. Através do cálculo de energia de formação observamos que os nanotubos de carbono de camada dupla (DWCNTs) (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) são energeticamente mais estáveis quando estes são dopados com Nitrogênio no tubo interno e com Boro no externo.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono de Camada Dupla, Teoria do Funcional de Densidade, Dopagem, Propriedades Eletrônicas, Energia de Formação.

Abstract

In this work, are studies the electronic and structural properties of the (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) double wall carbon nanotube of zig-zag type doped with atoms of the nitrogen and boron on the inner tube and outer tube. To studies these properties we used of the ab initio method employed of the density functional theory in the generalized gradient approximations. All simulations are make with the SIESTA code. Through of the results we observed that electronic properties, analysis via band structure, are changes with introduction of the impurity this systems. The results shown that nitrogen atom to act how a type-*n* doped and boron atoms act how a type-*p* doped. Through of the formation energy calculation we observed that (8,0)@(13,0) and (6,0)@(13,0) DWCNTs are energetic more favorable when is doped with nitrogen in inner tube and boron in outer tube.

Keyword: Double Wall Nanotubes, Density Functional Theory, Doped, Electronic Properties, Energy Formation.

Sumário

1	Introdução	3
2	Estruturas de Carbono	6
2.1	Carbono	6
2.1.1	Alótropos do Carbono	7
2.2	Nanotubos de Carbono	10
2.2.1	Estrutura dos Nanotubos de Carbono	10
2.2.2	Vetores de Rede no Espaço Recíproco e zona de Brillouin	13
2.2.3	Propriedades Eletrônicas dos CNTs	16
2.2.4	Síntese dos CNTs	20
3	Fundamentação Teórica	24
3.1	Teoria do Funcional de Densidade	27
3.2	Método do Pseudopotencial	32
3.3	Funções de Base	36
3.3.1	Número de Orbitais por Átomos	37
3.3.2	Alcance e Forma de Confinamento dos NAO's	38
4	Resultados	40
4.1	Introdução	40
4.2	DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomo de N	45

4.3	DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomo de B	51
4.4	DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomos de Boro e Nitrogênio	55
4.5	DWCNT (6,0)@(13,0) Dopado com Átomo de N	59
4.6	DWCNT (6,0)@(13,0) Dopado com Átomos de B	63
5	Conclusão	71
	Anexo	78

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono.	7
2.2	Representação esquemática dos alótropos do carbono (a) estrutura de grafite (b) estrutura de diamante [7].	8
2.3	Representação esquemática do Fullerenos.	9
2.4	Imagem de MET dos nanotubos de carbono de camadas múltiplas [2]. . . .	9
2.5	Representação esquemática da formação de um nanotubos [5].	11
2.6	Representação esquemática da folha hexagonal do grafeno. Enrolando a folha na direção de $\vec{C}_h$, forma-se um cilindro de CNT [3].	12
2.7	As três estruturas possíveis para os CNTs: (a) <i>armchair</i> (5,5), (b) <i>zig-zag</i> (9,0) (c) quiral (9,4).	14
2.8	(a) Célula unitária e a (b) zona de Brillouin da folha de grafeno bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.	14

2.9	Representação esquemática do espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ e as linhas de segmentos paralelos que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor $\vec{K}_1$ para os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . Os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ e as linhas de segmento paralelos para um nanotubo <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (4,0) são também mostrados [3].	16
2.10	Estrutura esquemática dos SWCNT, bem como a representação da primeira ZB para uma folha de grafite no espaço recíproco para os tubos: (a) (10,10), (b) (12,0) e (c) (14,0) [11].	18
2.11	Estrutura de bandas para os tubo(a) metálico (5,5), (b) semicondutor de <i>gap</i> quase nulo (9,0) e (c) semicondutor(10,0).	19
2.12	Imagens obtidas por microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono coaxiais, sintetizado por Iijima. Tubo contendo (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas [2].	21
2.13	Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser [13].	22
3.1	Ciclo de autoconsistência [23].	30
4.1	Estrutura do tipo piridínica [52]	43
4.2	Estrutura dos DWCNTs (8,0)@(13,0) na configuração (a) CI (b) região em torno do dopante referente a configuração CI (c) CII (d) região em torno do dopante referente a configuração CII (e) CIII e (f) CIV.	46
4.3	Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) não dopado e (b) configuração CI (c) CII e (d) CV. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.	47

4.4	Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) do (a) sem dopagem (b) CIII (c) CIV e (d) CVI.	48
4.5	Estrutura dos DWCNTs (8,0)@(13,0) nas configurações (a) SI (b) região em torno do dopante referente a configuração SI (c) SII (d) região em torno do dopante referente a configuração SII (e) SIV.	52
4.6	Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) sistema não dopado (b) sistema SI (c) SII e (d) SVI. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	53
4.7	Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema SV (c) SIII e (d) SIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	54
4.8	Estrutura dos DWCNTs (8,0)@(13,0) na configuração (a) AI, (b) AII, (c) AIII e (d) AIV.	56
4.9	Estrutura de bandas do DWCNT (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema AI (c) AII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	57
4.10	Estrutura de bandas do DWCNT (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema AIII (c) AIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	58
4.11	Estrutura do DWCNT (6,0)@(13,0) na configuração (a) EI, (b) região em torno do dopante referente ao sistema EI (c) EII (d) região em torno do dopante referente ao sistema EII e (e) EIII.	60
4.12	Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema EI (c) sistema EII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	61
4.13	Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema EIII (c) EIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	62
4.14	Estrutura do DWCNT (6,0)@(13,0) nas configurações (a) GI, (b) região em torno do dopante referente ao sistema GI (c) GII (d) região em torno do dopante referente ao sistema GII (e) GIII.	64

4.15	Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema GI e (c) sistema GII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	65
4.16	Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema GIV (c) GV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	66

Lista de Tabelas

4.1	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga dos DWCNTs (8,0)@(13,0) nas configurações CI, CII, CIII, CIV, CV e CVI.	50
4.2	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas SI, SII, SIII, SIV, SV e SVI. O sinal negativo na transferência de carga significa que o B recebe carga. . .	55
4.3	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas AI, AII, AIII e AIV. O sinal negativo significa que o átomo de B recebe carga.	59
4.4	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas EI, EII, EIII e EIV.	63
4.5	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas GI, GII, GIII e GIV. O sinal negativo dos valores da transferência de carga representa que o átomo de B receptor de elétrons.	67

4.6	Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga (ΔQ) dos DWCNTs (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) dopado com átomos de N e B. A seta para cima refere-se ao deslocamento para cima do nível de Fermi enquanto a seta para baixo refere-se ao deslocamento do nível de Fermi para baixo.	70
-----	---	----

Capítulo 1

Introdução

A procura constante de materiais a base de carbono tem aumentado ao longo das últimas décadas. Sua importância e utilização é grande em vários aspectos da vida humana. As novas perspectivas de suas aplicações na vida moderna, desperta grande interesse em síntese e investigações teóricas das novas formas alotrópica do carbono. Há duas décadas, o diamante e o grafite eram os únicos materiais conhecidos formados somente por carbono. Com a descoberta dos fulerenos [1] e dos nanotubos de carbono (CNTs) [2], houve grande interesse por estes materiais, especialmente na escala nanométrica. Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono tem sido gradualmente considerados como uma das estruturas fundamentais para o uso nos campos emergentes da nanociência e nanotecnologia.

Os CNTs são materiais que exibem excepcionais propriedades eletrônicas, estruturais (mais resistentes, flexíveis e duros do que muitos dos materiais encontrados na natureza), térmicas e de transporte dependendo de sua estrutura geométrica, e ainda podem ser considerados sob certos aspectos como fios unidimensionais [3]. Os CNTs são gerados enrolando-se uma folha de grafite, a qual chamamos de grafeno, formando cilindros perfeitos. Dependendo de como são enrolados, os CNTs podem apresentar caráter metálico ou semicondutor. Dependendo de sua quiralidade e de seu diâmetro [3], esses nan-

otubos de carbono podem ser de camada única (do inglês *single-walled carbon nanotubes*-SWCNTs) ou de múltiplas camadas (do inglês *multi-walled carbon nanotubes*-MWCNTs). Diante dessas propriedades, muitas aplicações para os CNTs foram propostas. Entre elas podem-se destacar: elaboração de sensores, conversores de energia, dispositivos de armazenamento de dados e miniaturização de circuitos eletrônicos.

Atualmente, os MWCNTs são de grande interesse devido as suas potenciais aplicações na área da nanotecnologia. O mais simples e importante tipo de MWCNTs são os nanotubos de carbono de camada dupla (do inglês *double-wall carbon nanotubes*-DWCNTs). A produção e caracterização de DWCNTs tem atraído à atenção de um grande número de cientistas. Os DWCNTs tem sido produzido por várias técnicas tais como o método de descarga por arco-voltaico, o método de deposição de vapor químico catalítico (do inglês *catalytic chemical vapor deposition*-CCVD) [4], sendo as mesmas técnicas utilizada para produção dos SWCNTs. Existem outros métodos de produção descritos no capítulo 2.

Em virtude dessas promissoras propriedades dos DWCNTs e das potenciais aplicações tecnológicas, realizamos um estudo teórico das propriedades eletrônicas dos DWCNTs dopados com átomos de nitrogênio (N) e boro (B). Na literatura, encontram-se poucos estudos desenvolvidos por grupos experimentais e teóricos referentes ao DWCNTs dopados com esses elementos.

Baseado nisso, apresentamos no capítulo 2 uma revisão das propriedades do carbono. Neste capítulo iremos descrever o átomo de carbono, as formas alotrópica do carbono e como os nanotubos de CNTs são formados e sintetizados.

No capítulo 3 descreveremos de forma reduzida os métodos teóricos empregados nesta dissertação, como a teoria do funcional da densidade, método do pseudopotencial e funções de base, para efetuarmos as simulações computacionais que foram desenvolvidas neste trabalho.

No capítulo 4 apresentaremos inicialmente uma breve discussão a respeito dos DWCNTs e posteriormente apresentaremos os resultados obtidos através da abordagem de primeiros princípios para os DWCNTs dopados com os átomos de N e B, onde verificamos mudanças em suas propriedades estruturais e eletrônicas em comparação com os DWCNTs não dopados.

Finalmente, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Estruturas de Carbono

2.1 Carbono

O Carbono é um dos elementos químicos mais abundante no universo, sendo de vital importância, sobretudo em relação as suas ligações químicas. Quando átomos de Carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência.

O carbono no estado fundamental possui seis elétrons distribuídos em $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Com esses quatro elétrons de valência, o átomo de carbono pode sofrer diferentes hibridizações como sp , sp^2 e sp^3 (Figura 2.1), gerando dessa forma materiais com diferentes geometrias e propriedades físicas e químicas. Os elétrons do orbital $1s^2$ são fortemente ligados ao núcleo e são chamados de elétrons do caroço. Os outros quatro elétrons estão mais fracamente ligados e são chamados de elétrons de valência. Na fase cristalina os elétrons de valência vão para os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, que formam ligações covalentes.

A essa mistura do orbital $2s$ com o $2p$ chamamos de hibridização. A mistura de um orbital $2s$ com $2p$ é chamada hibridização sp^n , onde $n = 1, 2, 3$ [6].

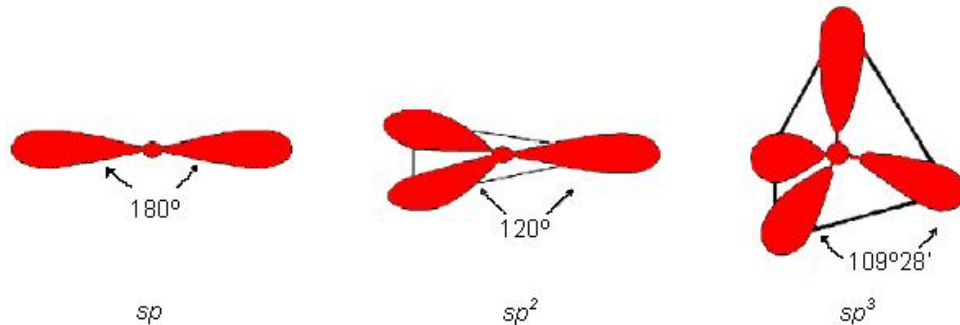


Figura 2.1: Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono.

2.1.1 Alótropos do Carbono

O carbono existe na forma sólida principalmente em duas estruturas diferentes, como diamante e grafite, que podem ser consideradas como duas formas naturais cristalinas de carbono puro. No grafite, os átomos de carbono estão organizados em camadas planas de anéis hexagonais e interligados de modo que cada átomo de carbono tem ligações com três outros da mesma camada, formando ligações com hibridizações sp^2 . A distância de ligação entre os carbonos no plano é de $1.42 \text{ \AA}$ e a distância de ligação nos planos paralelos é aproximadamente de $3.4 \text{ \AA}$ (ver Figura 2.2 (a)) [7].

O grafite é um condutor razoável de eletricidade devido à mobilidade dos elétrons nas fracas ligações entre os orbitais. Esta é a forma mais estável do carbono na temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

No diamante, os átomos de carbono formam ligações simples com quatro átomos de carbono dispostos de forma tetraédrica em torno de si, formando ligações com hib-

ridizações sp^3 . A distância entre os átomos de carbono é de $1.54 \text{ \AA}$ (ver Figura 2.2 (b)). Esta estrutura faz com que o diamante seja extremamente duro, denso e quimicamente menos reativos do que o grafite. Os diamantes são também excelentes condutores de calor. Essa propriedade combinada com a dureza que têm, os tornam excelentes componentes de brocas e de outras ferramentas de corte.

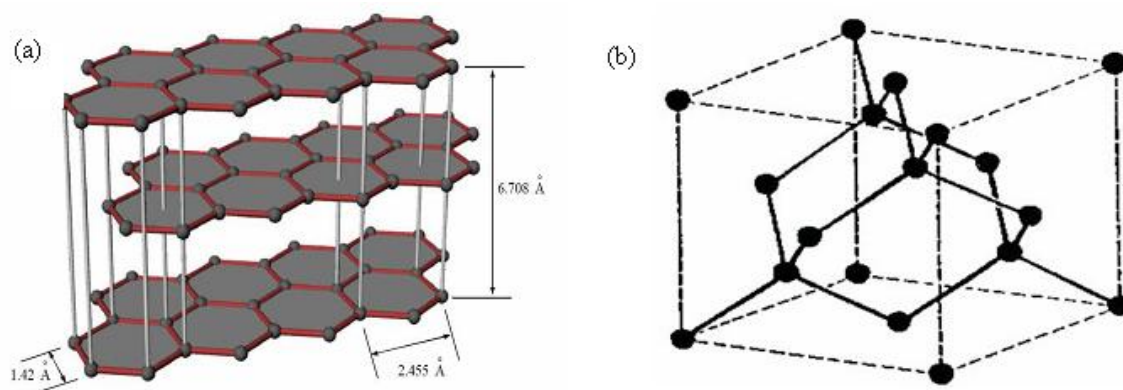


Figura 2.2: Representação esquemática dos alótropos do carbono (a) estrutura de grafite (b) estrutura de diamante [7].

Por muito tempo se pensava que os únicos alótropos do carbono eram somente o grafite e o diamante. Porém, em 1985 Kroto e colaboradores descobriram uma nova forma de carbono que chamaram fulereno [1].

Na estrutura descoberta, a molécula de fulereno C_{60} é constituída por 20 faces hexagonais e 12 pentagonais em que os átomos de carbono ocupam os 60 vértices (ver Figura 2.3). Esta é uma molécula em forma de bola de futebol constituída por sessenta átomos de carbono (C_{60}). O diâmetro da molécula de fulereno é de $7 \text{ \AA}$.

A ligação no fullereno é também sp^2 como no grafite, mais é curvado devido aos pentágonos. Depois, configurações similares com um número diferente de átomos foram descobertas, com C_{70} , C_{80} , etc. Pela descoberta dos fulerenos Kroto, Smalley e Curl

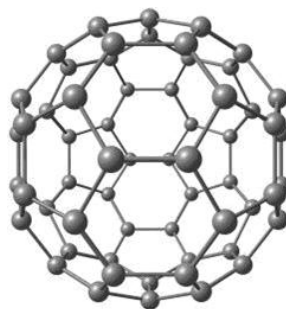


Figura 2.3: Representação esquemática do Fullerenos.

obtiveram o prêmio Nobel de Química de 1996.

A descoberta dos nanotubos de carbono é atribuída a Iijima após utilizar o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco voltaico em 1991 [2]. O trabalho de Iijima demonstrava a formação de cilindros concêntricos (dois ou mais), com espaçamento de 0.34 nm, diâmetro externo da ordem de 4-30 nm e diâmetro do cilindro mais interno da ordem de 2.0 nm. O comprimento chegará até $1\mu\text{m}$ (Figura 2.4).

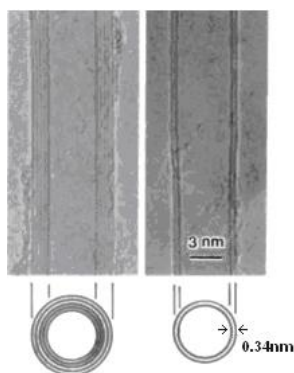


Figura 2.4: Imagem de MET dos nanotubos de carbono de camadas múltiplas [2].

Esses materiais foram sintetizados usando técnicas semelhantes às utilizadas para produção dos fullerenos e foram os primeiros nanotubos de carbono de camadas múltiplas (do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*-MWCNT) observados. Aproximadamente dois

anos após a descoberta de MWCNTs Iijima e colaboradores, conseguiram sintetizar nanotubos de carbono de camada simples (do inglês *Single-Wall Carbon Nanotubes*-SWCNT) [8, 9]. Desde então os nanotubos de carbono tem sido objeto de muitos estudos que demonstram sua grande versatilidade e características interessantes no campo da nanociência.

2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são de grande interesse, pelo fato de apresentarem interessantes propriedades físicas e químicas. Esses novos materiais são mais fortes, resistentes e flexíveis às aplicações de tensões. Além disso, dependendo apenas do diâmetro ou da quiralidade esses materiais podem ser semicondutores ou metais. Nesta seção, descreveremos as principais propriedades desses fascinantes materiais, assim como suas aplicações.

2.2.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são formados a partir de uma camada de grafite (grafenos) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos, como mostra a Figura 2.5. Dependendo do número de camadas que são enroladas podemos ter nanotubos de carbono formados apenas por uma camada única ou simples (SWCNT), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e nanotubos de camadas múltiplas (MWCNTs), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite.

Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com extremidades fechadas ou abertas. O grafeno é uma rede hexagonal bidimensional [3]. Seus vetores unitários de base hexagonal bidimensional são $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ e estão relacionados com o parâmetro de rede $\mathbf{a}$ e a distância

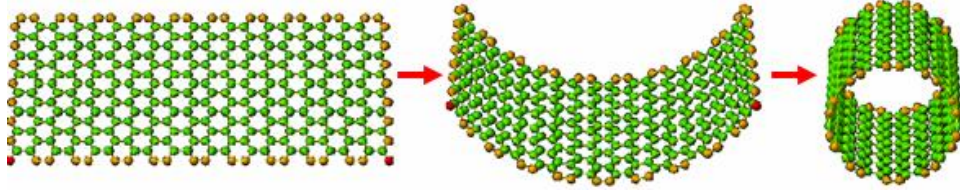


Figura 2.5: Representação esquemática da formação de um nanotubos [5].

entre os átomos de C (a_{C-C}) por: $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.46 \text{ \AA}$, onde $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ [3]. Seguindo a notação do trabalho de Saito e colaboradores [3], a determinação da estrutura atômica dos CNTs depende do vetor quiral $\vec{C}_h$ (Figura 2.6), definido por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.1)$$

onde, n e m são inteiros e $0 \leq m \leq n$.

Em termos das coordenadas x e y e do parâmetro de rede, os valores de $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a. \quad (2.2)$$

A partir do vetor quiral $\vec{C}_h$ determina-se o diâmetro e o ângulo quiral θ dos CNT's. O diâmetro do tubo é dado por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C}\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}. \quad (2.3)$$

O ângulo quiral, que é definido como o ângulo formado entre os vetores $\vec{C}_h$ e $\vec{a}_1$, é dado por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.4)$$

onde θ só pode assumir valores no intervalo entre 0° e 30° devido à simetria hexagonal da folha de grafeno.

O módulo de $\vec{T}$ corresponde fisicamente ao comprimento da célula do tubo, pode-se ainda escrevê-lo em termos do vetor quiral. Assim, temos que:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R}. \quad (2.8)$$

A célula unitária do nanotubo é então definida pelo módulo do produto vetorial $\vec{C}_h \times \vec{T}$. O número de hexágonos por célula unitária é dado pela a área do retângulo gerado pelos vetores $\vec{C}_h$ e $\vec{T}$ e dividida pela área de um hexágono. Isto pode ser definido em função de (n, m) como

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R}(n^2 + n \cdot m + m^2) = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (2.9)$$

Três tipos de estruturas para os CNTs podem ser obtidas quando enrolamos a folha hexagonal de grafeno. A primeira delas surge quando o valor do ângulo quiral é $\theta = 30^\circ$, o que implica em $\vec{C}_h \equiv (n, n)$, e é denominada *armchair* (Figura 2.7(a)). A segunda quando $\theta = 0^\circ$ e $\vec{C}_h \equiv (n, 0)$, denominada *zig-zag* (Figura 2.7(b)) e por último aquela onde $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e $\vec{C}_h \equiv (n, m)$, chamada de quirais (Figura 2.7(c)). Os nanotubos do tipos *armchair* e *zig-zag* também são denominados de aquirais, pois possuem um plano de simetria especular ao contrário dos quirais [3].

2.2.2 Vetores de Rede no Espaço Recíproco e zona de Brillouin

Depois de ter determinado a célula unitária do CNT, construiremos sua zona de Brillouin (ZB), que é de importância fundamental na análise das bandas de energia de estruturas periódicas e eletrônicas. Assim, a célula unitária e a zona de Brillouin do grafite é mostrado na Figura 2.8. A célula unitária da folha de grafeno bi-dimensional (2D) contém dois átomos de carbono, identificados na Figura por A e B. Ela é definida pelos vetores unitários da rede no espaço real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, que são escritos em coordenadas cartesianas como na equação (2.2).

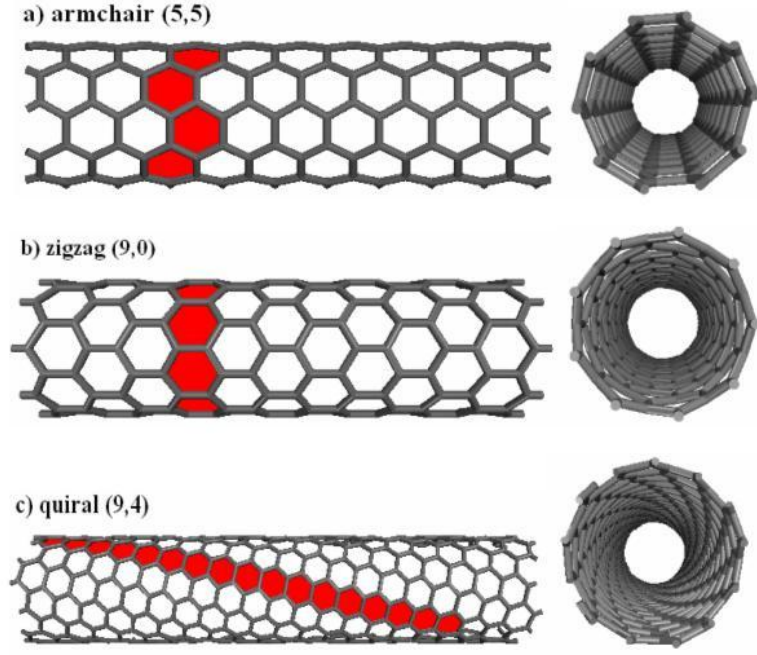


Figura 2.7: As três estruturas possíveis para os CNTs: (a) *armchair* (5,5), (b) *zig-zag* (9,0) (c) *quiral* (9,4).

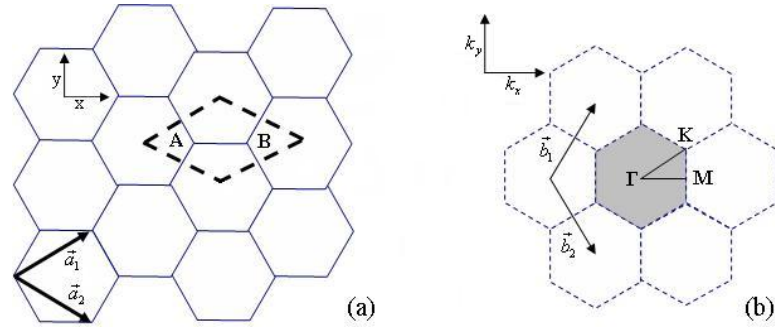


Figura 2.8: (a) Célula unitária e (b) zona de Brillouin da folha de grafeno bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.

Os vetores correspondentes $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ da rede recíproca da folha de grafeno são obtidas fazendo $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, e são escritos em coordenadas cartesianas como

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.10)$$

A primeira zona de Brillouin da folha de grafeno bi-dimensional é definida pelo hexágono

sombreado na Figura 2.8 (b), onde são mostrados três pontos de alta simetria do espaço recíproco da folha de grafeno: Γ , K e M localizados no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente.

Podemos obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e então definir a sua zona de Brillouin. A rede recíproca uni-dimensional do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores base $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$, obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde $\vec{R}_i$ são os vetores base da rede direta ($\vec{C}_h$ e $\vec{T}$ para $i = 1$ e 2 respectivamente) e $\vec{K}_j$ são os vetores base da rede recíproca. Os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ podem então ser escritos como

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad e \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2). \quad (2.11)$$

onde $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores base da rede recíproca do grafeno 2D (Figura 2.9). A partir da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ obtemos os módulos dos vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$, ou seja:

$$\vec{K}_1 = \frac{2}{d_t} \quad e \quad \vec{K}_2 = \frac{2\pi}{\vec{T}}. \quad (2.12)$$

Devido à condição de contorno, para as funções de onda (de elétrons ou fônons) ao longo da circunferência do tubo, observa-se a quantização do vetor de onda $\vec{k}$ na direção circunferencial $\vec{K}_1$. Devido à quantização do vetor de onda, os valores permitidos de $\vec{k}$ na zona de Brillouin formam linhas discretas. Portanto, a primeira zona de Brillouin do nanotubo 1D, é a linha de segmentos paralelos com um comprimento $|\vec{K}_2|$ separados por $|\vec{K}_1|$, como mostra a Figura 2.9. A quantização do vetor de onda é uma característica de sistemas de baixa dimensionalidade. A equação 2.12 mostra que a separação entre as linhas de segmentos paralelos ($|\vec{K}_1|$) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Para nanotubos de diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, praticamente desaparecendo o efeito de quantização da zona de Brillouin. Para nanotubos infinitamente longos ($L \gg d_t$) os vetores de onda na direção $\vec{K}_2$ assumem valores contínuos.

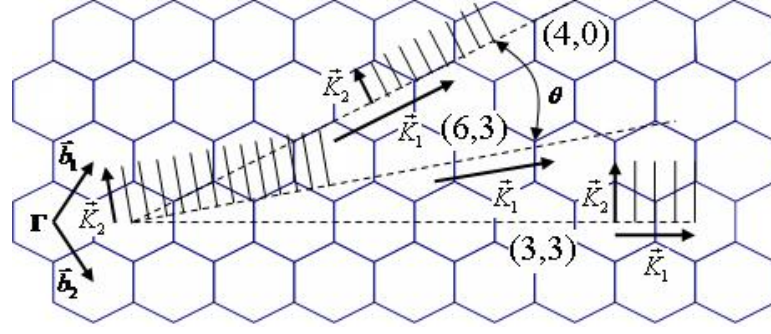


Figura 2.9: Representação esquemática do espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ e as linhas de segmentos paralelos que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor $\vec{K}_1$ para os nanotubos *armchair* e *zigzag*. Os vetores $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ e as linhas de segmento paralelos para um nanotubo *armchair* (3,3) e *zigzag* (4,0) são também mostrados [3].

2.2.3 Propriedades Eletrônicas dos CNTs

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro e quiralidade, ou seja, dos valores de n , m e do vetor quiral. Portanto, os CNTs podem ter característica semicondutoras ou metálicas dependendo dos parâmetros acima mencionados [3]. Como vimos anteriormente, o pequeno diâmetro dos nanotubos cria condições de contorno periódicas que levam à quantização dos vetores de onda, na direção circunferencial, dando origem à relação $n\lambda = \pi d_t$ onde $\lambda = 2\pi/k$. A quantização dos vetores de onda reflete na estrutura eletrônica dos nanotubos, que podem ser obtidas em primeira aproximação aplicando a discretização da zona de Brillouin às dispersões de elétrons da folha de grafeno 2D. Usando o método quântico *Tight-Binding* -TB (aproximação teórica que leva em consideração as interações apenas entre átomos de primeiros vizinhos e apenas um orbital por sítio, no estudo das propriedades físicas de um sistema quântico) e o teorema de Bloch para impor condições de contorno nas funções de onda atômicas e

resolvendo a equação de autovalores de Schrödinger para o grafeno através do método de Hückel [3], obtemos que a energia em 2D será da forma:

$$E^{2D}(k_x, k_y) = \alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (2.13)$$

onde k_x e k_y são os vetores permitidos na primeira zona de Brillouin (ZB) [3]. Portanto, os dois vetores permitidos (duas bandas) próximos à energia de Fermi têm pequena dispersão e se tocam no ponto K da ZB.

Para um nanotubo de carbono 1D, enquanto o número de estados permitidos na direção do eixo do tubo é grande, na direção circunferencial este número será bem limitado como visto na seção anterior. O número de estados permitidos pode ser analisado através do número de linhas paralelas dentro da primeira ZB do grafeno (Fig. 2.9). Os estados eletrônicos em um nanotubo infinitamente longo são linhas paralelas no espaço $\vec{k}$, contínuas ao longo do eixo do tubo e quantizadas ao longo da circunferência. Portanto, esses pontos $\vec{k}$'s permitidos dependem do diâmetro e da quiralidade dos tubos. Para tubos *armchair* (n, m) temos que o comprimento do tubo é dado por $L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} = a\sqrt{3}n$ e usando condições periódicas de contorno [10] os valores permitidos para os vetores de onda k_x na direção circunferencial são dados por

$$k_x^q = \frac{q}{n} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \quad (2.14)$$

onde $q = 1, \dots, 2n$.

Substituindo os vetores $\vec{k}$ permitidos na equação 2.13, obtemos

$$E_q^{armchair} = \alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (2.15)$$

onde $-\pi \leq ka \leq \pi$.

Já para o caso do tubo *zigzag* os vetores permitidos são dados por

$$k_y^q = \frac{q}{n} \frac{2\pi}{a}, \quad (2.16)$$

onde $q = 1, \dots, 2n$. Substituindo as condições de contornos periódicas de vetores permitidos para os tubos *zigzag* na equação 2.13, obtemos

$$E_q^{zigzag} = \alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right)\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4\cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad (2.17)$$

onde $-\pi/\sqrt{3} \leq ka \leq \pi/\sqrt{3}$.

Para o tubo *armchair* (n, m) existem sempre estados cruzando os pontos nas extremidades da primeira ZB, sugerindo portanto que os tubos *armchair* serão sempre metálicos, como por exemplo o tubo $(10,10)$ apresentado na Figura 2.10 (a), onde existem 5 vetores $\vec{k}$ permitidos.

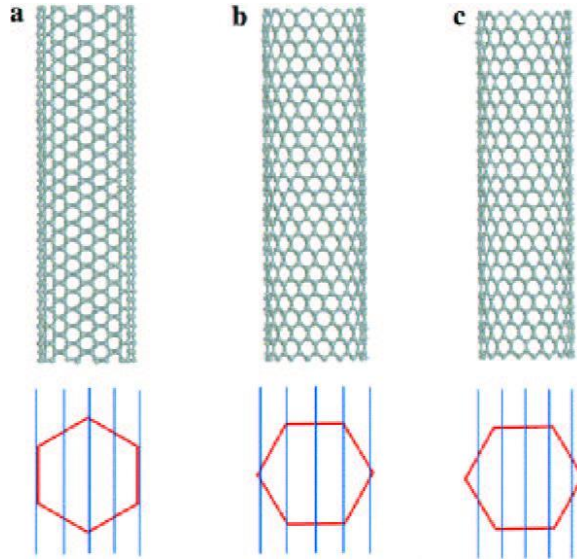


Figura 2.10: Estrutura esquemática dos SWCNT, bem como a representação da primeira ZB para uma folha de grafite no espaço recíproco para os tubos: (a) $(10,10)$, (b) $(12,0)$ e (c) $(14,0)$ [11].

Para os nanotubos (n, m) com $n - m \neq 3 \times i$, onde i é um número inteiro, os estados permitidos não passam pelos pontos extremos da primeira ZB (Figura 2.10 (c)), portanto, tem-se um intervalo proibido de ocupação entre o último nível preenchido na banda de valência (HOMO-*highest occupied molecular orbital*) e o próximo nível vazio

na banda de condução (LUMO-*lowest unoccupied molecular orbital*), gerando nanotubos semicondutores. O valor desse *gap* de energia varia com o inverso do diâmetro do nanotubo ($1/d$), sendo da ordem de 0.5 eV para um SWCNT com diâmetro em torno de 1.4 nm.

Para $n - m = 3 \times i$ certos estados eletrônicos do nanotubo caem nos pontos especiais da primeira ZB Figura 2.10 (b). Esses tipos de nanotubos serão semimetais, como o grafeno, mas tornam-se semicondutores de *gaps* quase nulos devido ao efeito de curvatura do tubo que induz um efeito de rehibridização nos orbitais. Neste caso, o valor do *gap* é da ordem de $1/d^2$ e para um tubo de aproximadamente 1.4 nm de diâmetro seu valor fica em torno de 10 meV. A figura 2.11 mostra a estrutura de bandas para os tubos: (a) metálico (10,10), (b) *zigzag* (9,0) que é um semicondutor de *gap* quase nulo e (c) um tubo (10,0) semicondutor.

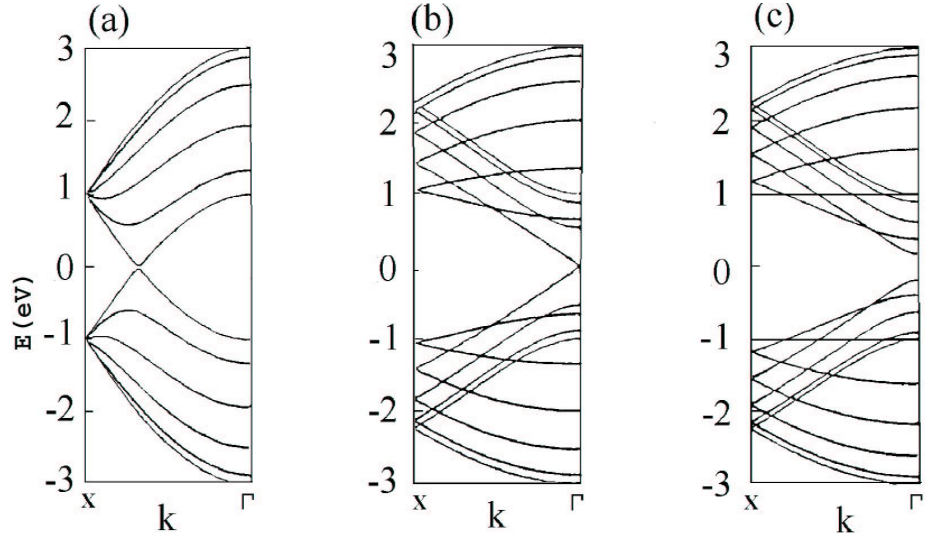


Figura 2.11: Estrutura de bandas para os tubo(a) metálico (5,5), (b) semicondutor de *gap* quase nulo (9,0) e (c) semicondutor(10,0).

Para nanotubos com pequenos raios, devido à grande curvatura, uma forte rehibridização entre os estados σ e π do carbono modifica a estrutura eletrônica dos tubos. Experimentalmente, nanotubos com raios menores que 3.5 Å têm sido produzidos [11]e

cálculos *ab initio* revelam que esses nanotubos sofrem hibridizações fortes o suficiente para alterar substancialmente as propriedades eletrônicas. Por exemplo, o tubo de carbono (6,0) é predito ser um semicondutor de *gap* quase nulo, mas cálculos teóricos mostram que este se comporta como metal. Já para tubos com diâmetros maiores que 1nm esses efeitos de rehibridização não causam mudanças significativas na estrutura eletrônica. As propriedades eletrônicas de MWCNT perfeitos são muitos similares as do SWCNT, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interação de van der Waals). Uns dos nanotubos de camadas múltiplas de maior interesse (porém, menos investigado) no estudo das propriedades eletrônicas são os nanotubos de carbono de camada dupla (do inglês *Double-Wall Carbon Nanotubes*-DWCNT's). Para estes tubos concêntricos, as interações entre as intercamadas pode afetar as bandas de energia próximo ao nível de Fermi. Com isso, é de se esperar o surgimento de exóticas propriedades eletrônicas. Os primeiros estudos teóricos da perturbação na estrutura eletrônica do nanotubo devido às interações nas intercamadas do DWCNTs foram realizados em 1993 por R. Saito e M. S. Dresselhaus [12]. Porém, o inteiro entendimento dos efeitos de transferência nos intertubos ainda não foram alcançados. Os primeiros cálculos da estrutura de bandas do DWCNT foram feitos usando o método tight-binding dos elétrons π [12]. Os resultados mostraram que a relação de dispersão da energia do SWCNTs são fracamente perturbadas pela interação das intercamadas.

2.2.4 Síntese dos CNTs

Na literatura os métodos mais usados e eficientes para sintetizar nanotubos de carbono são: descarga por arco voltaico, ablação por laser e deposição de vapor químico (do inglês *Chemical Vapor Deposição*-CVD). O método de descarga por arco voltaico foi utilizado por Iijima [2] na obtenção dos primeiros nanotubos registrados (Figura 2.12).

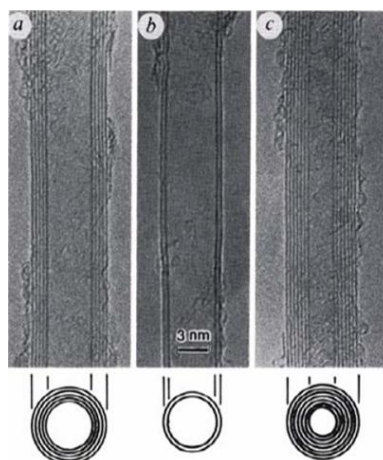


Figura 2.12: Imagens obtidas por microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono coaxiais, sintetizado por Iijima. Tubo contendo (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas [2].

Os tubos obtidos por Iijima apresentavam vários cilindros concêntricos, MWCNT como mostrado na Fig. 2.12, com variações nos diâmetros interno e externos e nos números de camadas.

O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio), usando metais ou combinações deles como catalisadores, nanotubos de camada única foram obtidos. Sem o uso desses catalisadores sempre obtemos os MWCNT. No método de descarga por arco, existem muitas variáveis que podem influenciar na qualidade, rendimento e distribuição de diâmetros dos nanotubos. Desta maneira muitos estudos tem sido realizados na tentativa de otimizar as condições de síntese. O produto obtido por este método apresenta várias impurezas o que necessita de processos de purificações. Entretanto, o método apresenta a vantagem de que os nanotubos obtidos possuem uma qualidade estrutural excelente,

devido a presença de poucos defeitos. Tal característica é alcançada pelo fato que os tubos são obtidos a altas temperaturas.

O segundo método utilizado para obtenção de nanotubos de carbono é o método de ablação por laser (do inglês *laser ablation*) (Figura 2.13), e assemelha-se em alguns aspectos, ao método de descarga por arco. Neste método, a grafite é vaporizado pela radiação laser na presença de uma gás inerte (ver Figura 2.13). O laser utilizado, geralmente, é o laser pulsado Nd-YAG. Historicamente, a ablação por laser foi o primeiro método utilizado para gerar fulereno na fase gasosa.

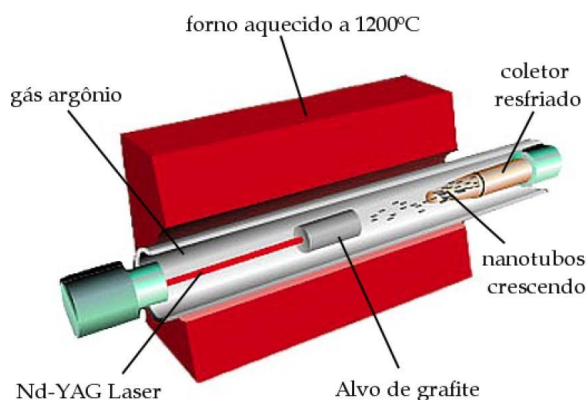


Figura 2.13: Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser [13].

O método de ablação por laser também produz nanotubos de camada única e de camadas múltiplas. Os MWCNT são produzidos quando o grafite puro é submetido a ablação. Por outro lado, os SWCNT são produzidos quando uma pequena quantidade de metal ou combinação deste, é misturada ao grafite. O metal novamente, apresenta um papel fundamental para obtenção de SWCNT. Entretanto o mecanismo ainda não é muito bem estabelecido. Os nanotubos produzidos por ablação à laser são mais puros do que aqueles produzidos por descarga por arco voltaico (70-90 % de pureza). As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas,

levando a necessidade de uma etapa de purificação. O rendimento depende de vários fatores tais como: o tipo de catalizador, potência e comprimento de onda do laser, temperatura do forno, pressão e tipo de gás.

Outro método que vem sendo largamente aplicado na síntese de nanotubos de carbono é o método de deposição de vapor químico (CVD). Tal método oferece rotas nos quais os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalizador metálico em atmosfera inerte. Esse método produz tanto MWCNT e SWCNT. Os métodos de CVD produzem nanotubos, relativamente, de alta pureza quando comparado com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco. Entretanto, a menor temperatura empregada em tal método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais. Recentemente, o método de deposição de vapor químico catalítico (do inglês *catalytic chemical vapor deposition-CCVD*) tem sido usado para produção de alta pureza do nanotubos de carbono de camada dupla (DWCNTs). Este método é uma atrativa técnica pelo fato de ser possível ter o controle do mecanismo de crescimento e da estrutura dos tubos controlando os parâmetros tais como: velocidade de aquecimento e temperatura de pirólise e velocidade do fluxo de gás [14, 15, 16, 17].

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Uma descrição microscópica dos materiais requer o estudo da estrutura e dinâmica de sistema com muitos elétrons e núcleos. Dessa forma, para se obter as propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos é necessário conhecer a função de onda do sistema $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$. Tal função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo [18], cuja forma é dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

sendo que $\vec{r}$ representa as posições dos elétrons e $\vec{R}$ representa as posições dos núcleos do sistema em estudo e $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o operador hamiltoniano cuja expressão, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} + \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde, M_k é a massa do núcleo k , Z_k e $Z_{k'}$ a carga dos núcleos k e k' , respectivamente.

Podemos ainda reescrever o hamiltoniano da seguinte maneira:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = T_n(\vec{R}) + V_{nn}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

com, $T_n(\vec{R})$ o operador de energia cinética nuclear, $V_{nn}(\vec{R})$ o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, $T_e(\vec{r})$ o operador de energia cinética eletrônica, $V_{ee}(\vec{r})$ operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e $V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$ operador referente à atração elétron-núcleo.

Na prática, resolver exatamente a equação de Schrödinger (3.1) para o hamiltoniano da equação (3.2) torna-se impossível, devido a sua complexidade. Esta só admite solução exata apenas para átomos hidrogenóides (sistemas simples). Para a solução de sistemas mais complexos, moléculas e sólidos (problema quântico de muitos corpos), faz-se necessário o uso de aproximações teóricas juntamente com métodos computacionais vinculados à mecânica quântica. A primeira aproximação é a aproximação de Born-Openheimer, na qual os movimentos nucleares e eletrônicos são separados. Fisicamente, essa separação considera a desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos (a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena) e que, portanto, pode-se imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. Assim considera-se, com boa aproximação, que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos [18, 19, 20].

Portanto, o hamiltoniano do sistema é separado em duas partes, uma contendo contribuições nucleares e a outra apenas termos de origem eletrônica. Primeiramente resolve-se a parte eletrônica, ou seja, sem os termos $T_n(\vec{R})$ e $V_{nn}(\vec{R})$ na equação (3.3). Assim, o hamiltoniano na equação (3.3) é representado apenas pela parte eletrônica sendo escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.4)$$

A solução da equação (3.1) com o hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_{el}$, será

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}), \quad (3.5)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda dos N elétrons do sistema que deve estar normalizada e

deve satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, isto é:

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1 \quad (3.6)$$

e

$$P_{ij}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.7)$$

onde P_{ij} é operador que representa a permutação dos elétrons i e j . Depois da parte eletrônica resolvida a parte nuclear é incluída, assumindo que cada coordenada nuclear sofre pequenos deslocamentos e assim resolve-se o hamiltoniano como um todo.

Para um sistema de muitos elétrons, a solução exata da equação (3.5), onde a interação coulombiana entre os elétrons e entre elétrons e núcleos está presente, é impraticável. Para resolver a equação (3.5) faz-se necessário o uso de métodos numéricos, de forma que seja tratável computacionalmente. Entre estes métodos podemos destacar o método Hartree-Fock (HF) [18] que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, substituindo a influência da interação coulombiana sobre um dado elétron do sistema por um campo médio. No HF a função de onda total do sistema, que depende das coordenadas dos N elétrons, é encontrada pela solução de um único determinante de Slater, ou seja, a função de onda é assumida como sendo um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater) [18]. No entanto, a desvantagem do método HF está no fato dele não considerar a correlação eletrônica. Outros métodos numéricos também utilizados para estes fins e que levam em conta a correlação eletrônica são: CI (do inglês *Configuration Interaction*) [21] e MBPT (do inglês *Many Body Perturbation Theory*) [21]. Entretanto, existe uma forma alternativa de resolver a equação (3.5) para o estado fundamental do sistema, que baseia-se na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda. Nesta dissertação, optamos pelo uso da teoria do funcional da densidade (DFT), onde a grandeza fundamental do sistema não é mais a função de onda, mas sim a densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$. Assim, a equação de Schrödinger de vários elétrons com a função de onda com muitas

variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.

3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Em 1964 Hohenberg e Kohn[22] desenvolveram um método teórico, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*- DFT), que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos [23], ao descrever as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares no estado fundamental.

Os alicerces da DFT são os teoremas Hohenberg-Kohn que dizem:

Teorema 1: O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional univocamente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

Assim, para um dado potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos, o funcional da energia pode ser escrito por [22]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade que representa a contribuição da energia cinética, energia de interação eletrônica do sistema e que independe do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Sabendo que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional $F[\rho(\vec{r})]$ a parte coulombina clássica (termo de Hartree), isto é:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

onde a forma de $G[\rho(\vec{r})]$ é desconhecida.

Tudo o que descrevemos até aqui foi uma teoria geral sem falar nada sobre a forma dos funcionais. Porém em 1965, Kohn e Sham [24] propuseram uma aproximação para $G[\rho(\vec{r})]$, substituindo o problema original de vários corpos por um problema auxiliar com partículas independentes. Tal aproximação ficou conhecida como *ansatz* (aproximação matemática para facilitar a solução de uma equação ou outro problema) de Kohn e Sham [21]. O *ansatz* de Kohn-Sham supõe que a densidade do estado fundamental de um sistema interagente é igual a de algum sistema não interagente, por hipótese.

Com base no modelo de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial $v_{ext}(\vec{r})$, assim o funcional foi escrito por:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

onde, $T_s[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e a energia de correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons, ou seja, que cada elétron não se move totalmente independente dos outros elétrons) de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja, efeitos não clássicos denominado de energia de troca-correlação. Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ variar suavemente este termo pode ser aproximado pela expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

onde ϵ_{xc} é a densidade de energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétron de densidade $\rho(\vec{r})$ [24, 25]. Assim, substituindo as equações (3.10) e (3.11) nas equação (3.9) e depois na equação (3.8), o funcional de energia é reescrito como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho(\vec{r})] \\ &+ \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

De acordo com o Teorema 2, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional (3.12) em relação a $\rho(\vec{r})$, com a restrição que o número total de

partículas do sistema seja fixo, temos:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N. \quad (3.13)$$

Da condição de extremo, incluindo a restrição imposta pela equação (3.13), tem-se:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \alpha \left[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N \right]\} = 0 \quad (3.14)$$

obtemos

$$\int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] - \alpha \right] = 0 \quad (3.15)$$

aqui α é um multiplicador de Lagrange (fisicamente representa um potencial químico) e $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de troca-correlação, dado por:

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (3.16)$$

Por outro lado, é muito difícil resolver a equação (3.15) diretamente em função da densidade $\rho(\vec{r})$, devido ao termo de energia cinética $T_s[\rho(\vec{r})]$ não poder ser exatamente conhecido como funcional da densidade. Para resolver essa dificuldade, é usual escrever $T_s[\rho(\vec{r})]$ em termos de orbitais de uma partícula $\psi_i(\vec{r})$ de um sistema não interagente com densidade $\rho(\vec{r})$, como

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

e a densidade de carga auxiliar $\rho(\vec{r})$ dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.18)$$

O uso das equações (3.17) e (3.18) conduziram Kohn e Sham a propor uma equação de onda do tipo Schrödinger onde as $\psi_i(\vec{r})$ são autofunções desta equação. Esta equação ficou conhecida com equação de Kohn-Sham (KS) ou *ansatz* de Kohn-Sham complementar, dada pela expressão:

$$H^{\hat{K}S} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.19)$$

onde, ϵ_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de KS e $v^{KS}\rho(\vec{r})$ é o potencial KS definido por

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.20)$$

A utilização desse método dá origem ao conjunto de equações cuja soluções são obtidas por um processo autoconsistente (Figura 3.1), que por sua vez levam a determinação de vários observáveis físicos (energia de coesão, parâmetro de rede, forças, módulo de elasticidade, etc.).

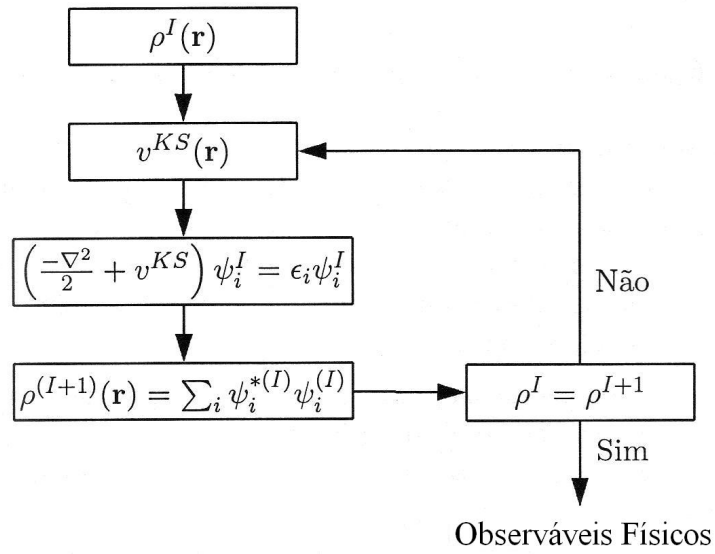


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência [23].

Usando as equações (3.17), (3.18) e (3.19) pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano de KS. Multiplicando-se a equação (3.19) à esquerda por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\begin{aligned} \sum_i^N \epsilon_i &= T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &\quad + \int \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (3.21)$$

quando comparado com o funcional energia da equação (3.12) temos a expressão:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) \left[\epsilon_{xc}(\vec{r}) - \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] d^3\vec{r} \quad (3.22)$$

a qual é exatamente a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano KS.

Embora se tenha uma equação que descreve um sistema a partir de sua densidade eletrônica, segundo a equação (3.22), os termos que envolvem a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ não possuem uma expressão analítica, sendo necessário se obter uma solução aproximada para este termo.

Assim, uma das alternativas mais simples para se conhecer o termo de troca-correlação é conhecida como LDA (do inglês *Local Density Approximation*), que é uma representação simplificada para o potencial de *exchange* com caráter local [26], onde se assume que, localmente, há uma pequena variação da densidade, ou seja, cada região do sistema comporta-se como um gás uniforme de elétrons podendo ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.23)$$

onde, $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por cada partícula de um gás homogêneo. De modo que esse pode ser dividido de acordo com suas contribuições para a energia de troca e para energia de correlação. Quando utilizamos a LDA estamos usando a expressão desenvolvida por Ceperley e Alder [27].

Apesar da LDA fornecer ótimos resultados para determinadas propriedades dos sólidos (cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas) ela, pode apresentar problemas quando a densidade não for uniforme levando em alguns casos a resultados com pouca precisão em algumas propriedades físicas como a energia de ligação entre os átomos, *gap* de energia e parâmetros de rede. Para se obter uma melhor precisão dos resultados encontrados pela LDA são introduzidas informações sobre a variação dessa densidade. Este

tipo de informação é descrita por uma outra aproximação denominada GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*) [28].

Nessa aproximação a energia depende tanto da densidade $\rho(\vec{r})$ quanto do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Portanto, a $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.24)$$

Existem várias aproximações cujos objetivos são encontrar uma solução para o termo de troca-correlação, dentre os quais podemos destacar, LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density Self Interaction Correction*) [26] e algumas propostas para GGA's, por exemplo: PW91 (Perdew-Wang) [29], PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) [28] e B3LYP (Becke3-Parameter-Lee-Yang-Parr) [30, 31].

Deste modo, a DFT se apresenta como uma grandeza observável da densidade eletrônica possibilitando obter propriedades importantes que estavam à luz do empirismo.

3.2 Método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram introduzidos originalmente para simplificar o cálculo da estrutura eletrônica pela eliminação dos estados eletrônicos do caroço. Grande parte das propriedades dos sistemas físicos e químicos dependem quase que unicamente dos elétrons de valência. Nestes sistemas os elétrons interiores fortemente ligados ao núcleo (elétrons do caroço) não tem influência significativa nas ligações químicas. Desta forma, os estados ocupados do caroço assim como os potenciais responsáveis por mantê-los ligados podem ser assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica, o qual leva em conta os efeitos dos núcleos e elétrons de caroço. Este tratamento reduz em muito o custo computacional dos cálculos. Este pseudopotencial deve reproduzir os estados de valência do átomo real. Fisicamente, ao fazermos isto, os

elétrons do átomo são separados em duas partes:

- uma região mais interna vinculada por um raio arbitrário, chamado raio de corte r_c , onde reside os elétrons do caroço.
- região mais afastada com relação a este raio de corte, onde estão os elétrons de valência (responsáveis pelas ligações químicas do sistema em estudo).

Há, na literatura, vários métodos para construir os pseudopotenciais. Podemos dividi-los em dois grandes grupos; pseudopotenciais empíricos e pseudopotenciais *ab initio*. O primeiro tipo trabalha sempre com um conjunto de dados experimentais. O segundo é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger, onde tais soluções (funções de onda dos elétrons de valência) sejam ortogonais às funções dos elétrons do caroço, ou seja, devem satisfazer à condição de ortogonalidade.

Atualmente, o segundo grupo é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet e colaboradores [32] e Troullier e Martins [33]. Nesta dissertação consideraremos apenas o segundo grupo, denominados de pseudopotenciais de norma conservada, pois estes fazem parte dos enfoques mais utilizados nos cálculos que envolvem o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Dentro da DFT faz-se o cálculo assumindo a aproximação da esfera blindada e resolve-se pelo critério de autoconsistência a parte radial da equação de Kohn-Sham, dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(\vec{r})] \right] r R_l(\vec{r}) = \varepsilon_l r R_l(\vec{r}) \quad (3.25)$$

onde, $R_l(\vec{r})$ representa as pseudofunções radiais, ε_l é o autovalor da energia de valência com o número quântico orbital l e $V[\rho(\vec{r})]$ é o potencial autoconsistente para uma partícula, cuja forma é dada por:

$$V[\rho(\vec{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\vec{r})] + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.26)$$

sendo $V_H[\rho(\vec{r})]$ o potencial de Hartree e $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$ o termo usado para representar o termo de troca-correlação.

As soluções da equação (3.25) têm que satisfazer as seguintes propriedades:

- os autovalores de energia obtidos para os estados de valência atômicos devem ser, por construção, idênticos aos autovalores ε_l obtidos com o pseudopotencial;
- as autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$;
- as pseudofunções geradas a partir desse processo devem ser contínuas juntamente com suas derivadas.
- as cargas no interior de r_c , para as duas funções de onda, devem ser iguais

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{exata}(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (3.27)$$

Encontrada a pseudofunção de onda, que obedece às propriedades acima, o pseudopotencial é determinado invertendo a equação (3.25):

$$V_{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(\vec{r})]. \quad (3.28)$$

Observando a equação (3.28) verifica-se que o pseudopotencial só será contínuo se as pseudofunções e suas derivadas também forem contínuas. Outra informação que podemos obter com o uso do pseudopotencial é o pseudopotencial iônico, sua obtenção se dá subtraindo os potenciais de Hartree e o de troca-correlação do pseudopotencial blindado, ou seja:

$$V_{i,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{PS}(\vec{r}) - V_{H,l}(\vec{r}) - V_{xc,l}^{PS}(\vec{r}). \quad (3.29)$$

Assim, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda sentirá um potencial diferente. Uma outra maneira de escrever o pseudopotencial iônico é na forma

de um operador:

$$V_{i,l}(\vec{r}) = V_{ilocal,l}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (3.30)$$

onde $V_{ilocal,l}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial local, $\hat{P}_l$ operador de projeção que projeta as funções eletrônicas sobre as autofunções de diferentes estados de momento angular e $V_{nonlocal,l}(\vec{r})$ o pseudopotencial não local, dado por

$$V_{nonlocal,l}(\vec{r}) = V_{i,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ilocal,l}^{PS}(\vec{r}). \quad (3.31)$$

A vantagem desse procedimento é que o pseudopotencial local pode ser escolhido arbitrariamente, simplesmente fazendo com que o somatório na equação (3.30) seja truncado em algum valor de l .

Para se obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, ou seja, uma rápida convergência das propriedades deste sistema, utiliza-se um pseudopotencial contínuo. A construção do pseudopotencial contínuo se baseia no trabalho de Kerker [34]. Como ponto de partida faz-se com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, a qual comporta-se com r^l para r pequeno e não tenha nodos.

Assim, a pseudofunção de onda de Kerker [34] é definida como:

$$R_l^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{exata}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.32)$$

onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de quarta ordem dado por:

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^4 c_i r^i. \quad (3.33)$$

A determinação dos coeficientes do polinômio dado pela equação (3.33) é obtida pelas condições impostas à equação (3.33). O passo seguinte é encontrar o pseudopotencial $V_{PS}(\vec{r})$, procedimento já explicado na equação (3.28). Uma outra forma de conseguir uma melhor convergência é aumentando a ordem do polinômio da equação (3.33), pois a

inclusão de novos coeficientes permitem que os pseudopotenciais tornem-se mais suaves, sem a necessidade em alterar o raio de corte.

Na tentativa de geração de um potencial mais suave Troullier e Martins [33] aumentaram a ordem do polinômio $p(\vec{r})$ de quatro para seis em r^2 . Assim, eles conseguiram uma rápida convergência no cálculo da energia do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste em relação aos resultados obtidos com o uso da forma proposta inicialmente por Kerker. Nesta dissertação, utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins para garantir uma melhor convergência nos nossos cálculos.

Uma vez que os pseudopotenciais tenham sido gerados, deve-se ajustar os raios de corte r_c para cada orbital de valência do átomo em estudo e verificar se as propriedades físicas do sistema encontradas concordam com resultados experimentais.

3.3 Funções de Base

Encontrar as soluções da equação de KS para átomos é bastante simples devido à simetria esférica destes. Porém, para outros sistemas como cristais ou moléculas esta tarefa torna-se mais complicada. Uma forma de remover esta dificuldade é usar funções de base localizadas, onde as funções de onda são escritas em termos de um conjunto completo de funções de base, ou seja, expressando cada função de onda como uma combinação linear dessas funções de base.

Nesta dissertação faremos uso de apenas um tipo de conjunto de base, denominada de orbitais atômicos numéricos (do inglês *Numerical Atomic Orbitals* - NAO), pois o programa SIESTA (do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* [35]) usa tais orbitais. Os NAO's são obtidos através da solução da equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com as mesmas aproximações

para sólidos e moléculas. As funções de base localizadas são determinadas pela aplicação de condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou multiplicando-se os orbitais do átomo livre por uma certa função de corte. Desta forma, obtém-se orbitais localizados que são nulos numa região externa, a partir de um determinado raio de corte r_c . As principais características desses orbitais são: número de orbitais por átomos, alcance dos orbitais e a forma radial de confinamento.

3.3.1 Número de Orbitais por Átomos

Dentro dos NAO's existem bases mais simples que podem ser usadas para reduzir o custo computacional, por exemplo: *single- ζ* (SZ), *double- ζ* (DZ) e as *multiple- ζ* (MZ).

A base *single- ζ* , conhecida como base mínima, tem apenas uma função radial por momento angular na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos em sistemas constituídos por vários átomos, dando uma boa descrição sobre a banda de valência e um entendimento qualitativo das ligações químicas [36]. Por outro lado, essa base é muito “rígida” para ser usada em cálculos que requerem uma maior flexibilidade tanto na parte radial como na angular, como por exemplo, em sistemas que se observa uma transferência de carga.

Podemos obter uma maior flexibilidade radial partindo de uma base SZ adicionando-se uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido por este processo é conhecido como *double- ζ* . A idéia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um determinado raio externo r_{DZ} que tenha um comportamento suave na origem com $r^l(a - br^2)$, onde a e b são parâmetros a serem ajustados com o objetivo de garantir que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_{DZ} . A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio r_{DZ} , menor que o raio de corte r_c , o que reduz o custo computacional. Este mesmo

esquema é utilizado para gerar as MZ, porém escolhendo outros valores para o raio r_{DZ} .

3.3.2 Alcance e Forma de Confinamento dos NAO's

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos estritamente localizados deve-se ao fato de que as interações se estendem em um intervalo finito de camadas vizinhas.

Para essas bases, o problema é encontrar uma maneira ordenada para definir todos os raios de corte, já que, tanto a exatidão como a eficiência computacional nos cálculos dependem deles. O modelo adotado para este fim, é um no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, conhecido como *energy shift*, que significa o acréscimo na energia que sofre o orbital quando está confinado. Se limitarmos todos os raios de tal forma que este acréscimo seja igual para todos os orbitais, geramos uma base que evita a transferência de carga [37].

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais é necessário que as funções de base se ajustem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Isso consegue-se com o uso de bases, que são soluções da equação de KS, para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre [38]. A forma dos orbitais para raios maiores depende do r_c e da maneira com que é feito o confinamento.

A primeira proposta para este confinamento foi dada por Sankey e colaboradores [39]. Nesta proposta o confinamento era de manter os orbitais em uma base estritamente localizada com o uso de um poço de potencial infinito. Várias tentativas foram realizadas [40, 41], afim de se obter um potencial de confinamento que apresenta as seguintes características: se anula na região próxima ao núcleo, ser contínuo e com todas suas derivadas contínuas. A forma do potencial de confinamento mais utilizada que possui as

características acima, é dado por:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.34)$$

onde o parâmetro r_i , raio interno, é escolhido de tal forma que o potencial dado pela equação (3.34) seja contínuo juntamente com suas derivadas. A expressão mostra ainda que há uma divergência em r_c , o que assegura uma localização suave.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Os nanotubos de carbono de camada dupla (DWCNTs), são considerado como caso limite entre os nanotubos de carbono de camada única (SWCNTs) e nanotubos de carbono de camada múltiplas (MWCNTs). O DWCNT consiste de dois cilindros de grafeno (dois SWCNTs) concêntricos com ligações covalentes extremamente forte no planos das folhas individuais do grafite, mas com fracas interações do tipo van der Walls entre as suas camadas. Os DWCNTs são importantes do ponto de vista tanto teórico como experimental. Eles são estruturas potenciais para aplicações como dispositivos eletrônicos, porque o DWCNTs são análogos a cabos coaxial. Os DWCNTs podem ter quatro configurações de camadas: metálico-metálico, semicondutor-semicondutor, metálico-semicondutor e semicondutor-metálico. Com essa configurações os DWCNTs podem ser, respectivamente, um fio condutor molecular coberto por um isolante ou um capacitor molecular em dispositivos de memória [12].

Tem sido reportado em alguns trabalhos, que a distância das intercamadas dos MWCNTs são de aproximadamente a distância das intercamadas do grafite $\approx 3.4 \text{ \AA}$

[2, 43, 44]. Outros trabalhos tem mostrado que o espaçamento das intercamadas não é constante com esse valor, mas tem uma classe de valores que vão de 3.4 Å a 4.1 Å [45] ou de 3.4 Å a 4.7 Å [46], ou há casos que essas distâncias são menores do que 3.4 Å. Também tem sido encontrado na literatura distâncias entre as camadas de aproximadamente da ordem de 2.75 Å à 3.5 Å [47]. A distância destas intercamadas tem sido decrescida de 10 %-15 % [48]. Recentemente, foi reportado que as propriedades eletrônicas dos DWCNT são modificadas quando a distâncias das intercamadas são variadas [49].

Estudos teóricos foram feitos para as estruturas de bandas dos nanotubos interno e externos, que formam os DWCNTs [49]. Neste caso, observaram que para o DWCNT metal-metal, os nanotubos interno e externo permanecem metálicos para diferentes distâncias entre as camadas, enquanto que para o DWCNT metal-semicondutor, decrescendo as distâncias entre as camadas ocorre uma transição de fase em que ambos os nanotubos tornam-se metálicos. No caso do DWCNT semicondutor-metal, encontraram que para algumas distâncias das intercamadas a camada interna torna-se metálica, enquanto que a camada externa torna-se semicondutoras e quando a distância das intercamadas são decrescidas, ambas as camadas tornas-se metálicas. Por outro lado, no DWCNTs semicondutor-semicondutor, se as duas camadas estão distantes uma da outra, então o DWCNT inteiro e ambas as camadas permanecem semicondutoras. Agora, se decrescemos as distâncias entre as camadas, ambos tornam-se metálicos [49].

As as propriedades eletrônicas e estruturais do DWCNT podem ser modificadas, e assim tornar estes sistemas mais interessantes do ponto de vista das aplicações. Uma forma de modificar as propriedades eletrônicas e estruturais é através da dopagem substitucional, na qual substituímos átomos de carbono, um ou mais, por outro elemento químico da tabela periódica.

A introdução de níveis doadores ou receptores através de dopantes substitucionais do material parece ser uma alternativa atrativa para o controle de propriedades eletrônicas.

A dopagem dos CNTs com outros elementos químicos, tais como boro e nitrogênio, é uma maneira prática e possível para se obter alterações das propriedades elétricas e estruturais destes sistemas [50, 51, 52].

Estudos têm mostrado que impurezas substitucionais como B e N, são usadas para produzir dopantes tipo- p e tipo- n , respectivamente. Na literatura, os trabalhos de Carrol e colaboradores [50] e posteriormente os trabalhos de Blasé e colaboradores [51], mostraram que a dopagem com o átomo de B na rede hexagonal das camadas do nanotubo de carbono de camada múltiplas (MWCNTs) resulta numa adição de estados aceitadores próximo da borda da banda de valência alterando assim, as propriedades eletrônicas quando comparadas ao sistema puro. Em geral, o átomo de B atua como um aceitador de elétrons e induz uma redistribuição dos elétrons π entre os planos da camada, resultando num abaixamento do nível de Fermi [53, 54].

Quando o átomo de N é introduzido como dopante nos nanotubos de carbono, dois tipos de configurações estruturais podem aparecer e assim induzir diferentes características. Um tipo de configuração que surge é uma do tipo sp^2 , onde N substitui o átomo de C (o átomo de N é ligado a três átomos de C) nas camadas. O fato deste tipo de configuração possuir um elétron a mais do que o átomo de C, essa configuração pode exibir propriedades metálicas, o que pode gerar um dopante do tipo- n , ou seja, o átomo de N age como um doador de elétrons, produzindo um deslocamento no nível de Fermi para o fundo da banda de condução.

Outra configuração é a do tipo piridínica (ver Figura 4.1), que envolve a remoção de um átomo de C (átomo de N é ligado a dois átomos de C) da estrutura tubular induzindo defeitos estruturais (este tipo de dopante cria vacâncias nas camadas do tubo) [52, 55]. Este tipo de defeito, a princípio deveria gerar um material do tipo- n , entretanto previsões teóricas mostram que é possível ter um material tipo- p ou n dependendo das quantidades de dopagem e da posição atômica dos átomos de N [52, 55]. Vale lembrar

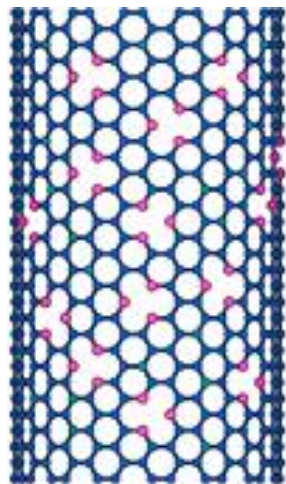


Figura 4.1: Estrutura do tipo piridínica [52]

que na literatura existem poucos estudos com os DWCNTs dopados com átomos de N e B, embora sínteses por descarga por arco dos SWCNTs dopados com N tem sido reportados. Os trabalhos de Kim e colaboradores [56], reportam a síntese do DWCNTs dopado com átomo de N, usando o método de deposição de vapor químico catalítico (CCVD) [14, 15, 16, 17]. As estruturas eletrônicas foram investigadas fazendo-se o uso de espectroscopia fotoeletrônica (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*-XPS) [57], também exploraram a natureza da estrutura de banda, obtendo o espectro da banda de valência. Além disso, foram realizados cálculos *ab initio* em um DWCNTs (5,5)-(10,10) dopado com N, para explicar os resultados experimentais. Os autores doparam o DWCNT com certa quantidade de N em ambas as camadas e observaram que o DWCNT tem uma alta fração de estrutura do tipo piridínica. Cálculos mostram que DWCNT dopado com N na camada interna é mais favorável que a dopagem na camada externa para ambas estruturas, do tipo grafite (sp^2) e piridínica. Sendo mais significativa para estrutura N do tipo piridínica comparada à estrutura N do tipo grafite [56].

Portanto, diante da carência de estudos teóricos e das prováveis aplicações dos DWCNTs, neste trabalho estudamos as propriedades dos DWCNTs quando dopados com

os átomos de N e B nas camadas internas e externas. Nosso estudo ficou apenas concentrado em DCWNTs com quiralidade *zig-zag*. Os DWCNTs, por nós aqui considerados, são os formados por SWCNTs (8,0) e (13,0) ambos semicondutores e (6,0) e (13,0) metálico e semicondutor respectivamente. Nesta dissertação faremos uso da nomenclatura usual para representar os DWCNTs as quais são (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0).

Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade [22, 24] implementada no programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [35]. Neste trabalho tratamos o potencial de troca-correlação via aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o pseudopotencial de Troullier-Martins é usado para descrever a interação entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência [33]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta mais polarização (DZP) e um raio de *cutoff* de 150 Ry é empregado para representar a densidade de carga, com um a energia de *shift* de 0,05 eV. Usamos cinco pontos $\mathbf{k}$'s na forma descrita por Monkhorst-Pack para descrever a integração na primeira zona de Brillouin [42]. Neste estudo usamos uma célula unitária de 168 átomos para o DWCNT (8,0)@(13,0) e uma célula unitária de 152 átomos para o sistema (6,0)@(13,0). A distância entre as camadas para o sistema DWCNT (8,0)@(13,0) são de ≈ 2.5 Å, o diâmetro do tubo interno sendo de ≈ 6.1 Å e do tubo externo de aproximadamente 11.2 Å. Já no sistema DWCNT (6,0)@(13,0) a distância entre as camadas são de ≈ 2.8 Å, o diâmetro do interno sendo de ≈ 5.5 Å e do tubo externo de ≈ 11.5 Å.

A otimização de geometria é realizada utilizando-se um algoritmo de gradiente conjugado, onde os critérios de convergência da geometria é que as forças residuais de Hellmann-Feynman tenha seus valores menores que 0,05 eV/Å para todos os átomos do sistema.

4.2 DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomo de N

Nesta seção descrevemos os resultados estruturais e eletrônicos obtidos para os DWCNTs (8,0)@(13,0) dopado com N nas camadas externa, interna e em ambas. Considerando uma estrutura do tipo grafite (tipo sp^2) em que o átomo de N é ligado a três átomos de carbono. Em todas as estruturas apresentadas nesta dissertação o átomo de N será representado pela cor verde.

A Figura 4.2 mostra as configurações relaxadas do DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com o átomo de N. Foram feitas simulações para quatro tipos de dopagem neste sistema, os quais são, o dopante na camada externa (CI), o dopante na camada interna (CII), o dopante em ambas as camadas localizados um sobre o outro (CIII) e por último o dopante em ambas as camadas localizados em posições opostas (CIV), conforme mostras as Figuras 4.2 (a), (c), (e), (f), respectivamente. Também realizamos simulações, com uma quantidade maior de dopante tais como: quatro átomos de N incorporados no tubo interno (CV) e oito átomos de N incorporados no tubo (CVI) sendo que quatro átomos de N no tubo interno e quatro átomos de N no tubo externo. Nas Figuras 4.2 (b), (d) temos a representação esquemática das configurações CI e CII, respectivamente, para identificar as ligações C-N nos sistemas. Podemos observar que o átomo de N, em todas as situações consideradas, praticamente se incorpora ao nanotubo, sem deformar significativamente estes sistemas. Primeiramente, faremos análise das distâncias referente a configuração CI como mostra a Figura 4.2 (b), sendo que as distâncias C-N calculadas entre os átomos 1-3 e 1-4 é de 1.52 Å, já a distância entre o átomo 1 e 2 é de 1.40 Å. Para a configuração CII, representada esquematicamente na Figura 4.2 (d), temos que as distâncias relevantes possuem o mesmo valor, da ordem de 1.38 Å (átomos 1-2, 1-3, 1-4). Para as duas outras configurações consideradas as distâncias C-N, da camada externa e interna, possui os mesmos valores que as camadas dopadas individualmente. Estes resultados nos levam a

sugerir que o átomo de N pode ser introduzido eficientemente nestes sistemas.

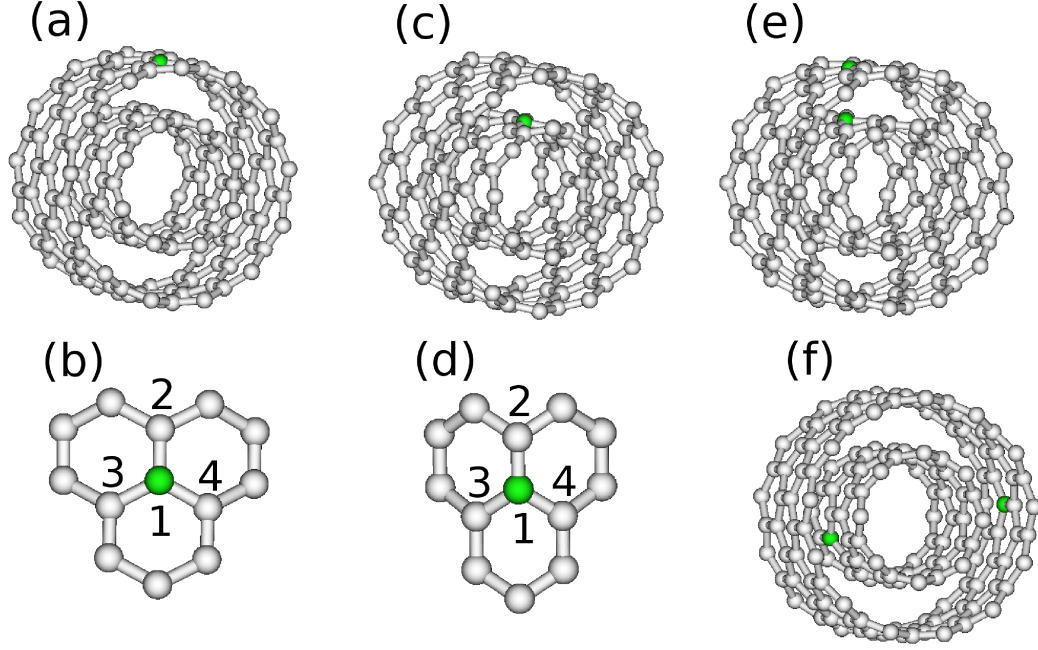


Figura 4.2: Estrutura dos DWCNTs $(8,0)@(13,0)$ na configuração (a) CI (b) região em torno do dopante referente a configuração CI (c) CII (d) região em torno do dopante referente a configuração CII (e) CIII e (f) CIV.

As propriedades eletrônicas destes sistema foram consideradas através da análise da estrutura de banda. A Figura 4.3 (a), para comparação, mostra a estrutura de banda do DWCNT $(8,0)@(13,0)$ não dopado. Na Figura 4.3 (b), (c) e (d) temos a estrutura de banda dos DWCNTs nas configurações CI, CII e CV. A linha tracejada representa o nível de Fermi. Os DWCNTs $(8,0)@(13,0)$ são formados por duas camadas de SWCNT ambas semicondutoras, sendo suas distâncias de ≈ 2.55 Å.

Analisando a estrutura de banda da Figura 4.3 (a), observamos que este sistema apresenta caráter metálico, apesar de termos dois tubos semicondutores (semicondutor@semicondutor). Este comportamento está em concordância com os resultados teóricos obtidos por Moradian e colaboradores [49], os quais sugerem que a transição para o estado

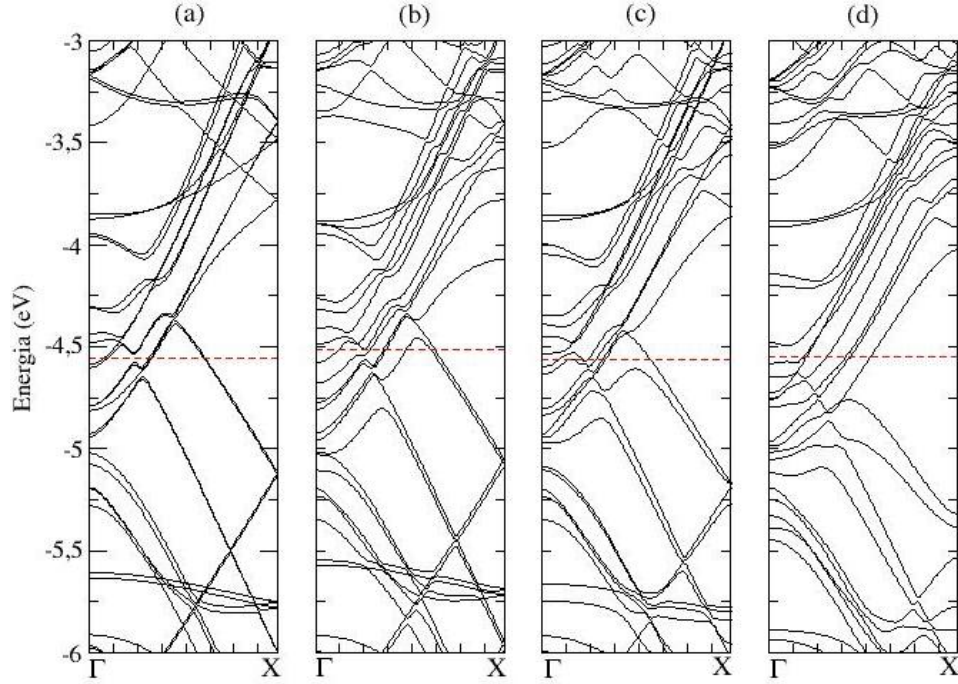


Figura 4.3: Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) não dopado e (b) configuração CI (c) CII e (d) CV. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

metálico pode ser explicado em termos de dois fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas de condução. A primeira é que deve existir um *overlap* dos *gaps* individuais dos SWCNTs semicondutores. Segundo, a interação das camadas internas e externas do DWCNTs devido aos orbitais $2p_z$ que são perpendiculares à camada superficial cilíndrica, causa uma transição de fase para distâncias pequenas (menor do que $4.7 \text{ \AA}$) e não há essa transição, assim quando a separação entre camadas são maiores ou iguais a $4.7 \text{ \AA}$ o sistema permanece semicondutor [49].

A substituição de um átomo de C por um átomo de N na camada externa do DWCNT produz um deslocamento para cima do nível de Fermi de aproximadamente 0.05 eV em relação ao DWCNT puro (ver Figuras 4.3 (a) e (b)), onde também podemos observar o deslocamentos dos níveis degenerados em torno do nível de Fermi.

Agora, quando DWCNT (8,0)@(13,0) é dopado com N na sua camada interna este

dopante não produz deslocamento no nível de Fermi em relação ao DWCNT puro, como pode ser visto comparando as Figuras 4.3 (a) e (c), respectivamente. Assim, dopamos o sistema com uma quantidade maior de átomo de N na camada interna (quatro átomos de N). Observamos através da estrutura de banda da Figura 4.3 (d) que o nível de Fermi sofre um deslocamento de 0.01 eV para cima em relação com DWCNT puro (ver Figura 4.3 (a) e (d)). Portanto, quando o sistema puro é dopado com o átomo de N, o átomo de N comporta-se como um doador de elétrons, ou seja, é um dopante tipo-*n*. Neste tipo de dopagem também podemos observar, comparando as estrutura de banda na Figura 4.3, que os níveis degenerados se abrem em torno do nível de Fermi. Observamos que uma separação maior ocorre quando dopamos o sistema com uma quantidade maior de átomos de N.

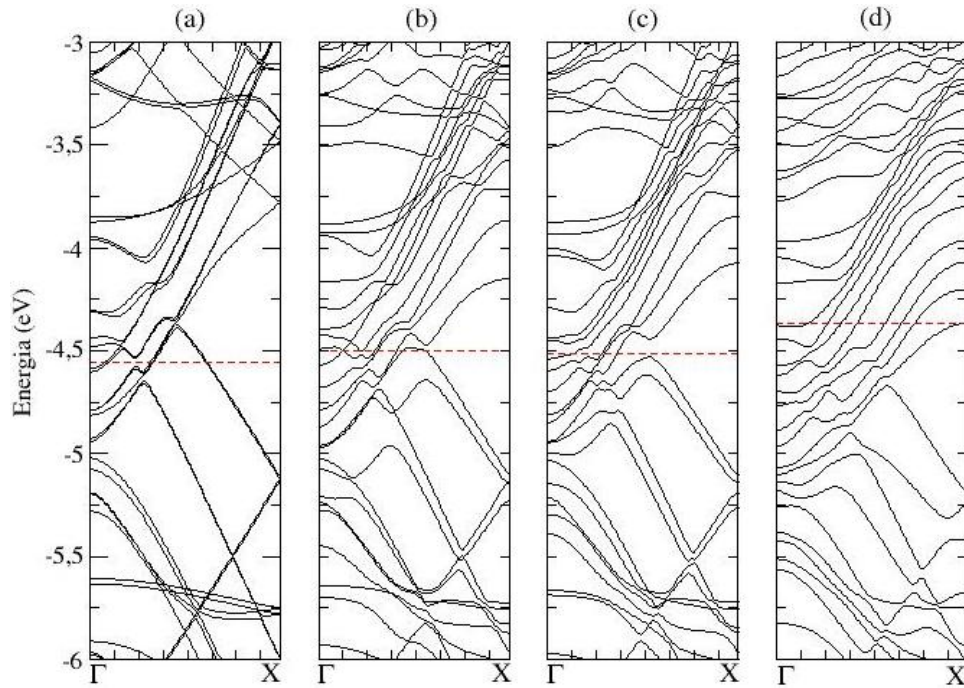


Figura 4.4: Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) do (a) sem dopagem (b) CIII (c) CIV e (d) CVI.

Na Figura 4.4 (a) e (b), temos as estruturas de bandas do DWCNT puro e

DWCNT dopado com átomos de N tanto na sua camada externa com interna. No caso da configuração CIII a dopagem do sistema, produz um deslocamento para cima do nível de Fermi de aproximadamente de 0.06 eV. Comparando este sistema com os sistemas CI e CII (Figuras 4.3 (b) e (c)), descritos anteriormente podemos dizer que a maior contribuição para este deslocamento é devido a camada externa, já que a camada interna praticamente não contribui no deslocamento do nível de Fermi.

A estrutura de banda da configuração CIV é muito similar a estrutura de banda da configuração CIII, e o deslocamento do nível de Fermi para cima é de 0.04 eV. Foram feitos simulações em que foi introduzido uma quantidade maior de átomos de N no tubo, ou seja, o sistema possui oito átomos (4N na camada interna e 4N na camada externa). Nesta situação, observamos um maior deslocamento do nível de Fermi para cima em relação ao sistema não dopado de aproximadamente de 0.23 eV como podemos verificar comparando as Figuras 4.4 (a) e (d). A separação dos níveis degenerados que aparecem em torno do nível de Fermi no sistema puro é mais pronunciada quando dopamos o sistema com uma quantidade maior de átomos de N.

A energia de formação do sistema DWCNT (8,0)@(13,0), quando o sistema é dopado com o átomo de N (B) é calculada através da equação:

$$E_{Form} = E_{tubo+X} - E_{tubo} - n_X\mu_X + n_C\mu_C, \quad (4.1)$$

onde E_{tubo+X} é a energia total do nanotubo dopado com X (= N ou B), E_{tubo} é a energia total do nanotubo sem dopagem, μ_X e μ_C são os potenciais químicos dos átomos de X (=N ou B) e C; n_X é o número de átomos inseridos e n_C é número de átomos de C removidos. O μ_N é calculado como energia total por átomo da forma mais estável do N, ou seja, N_2 . O μ_B é o potencial químico do B obtido a partir da energia total por átomo no *bulk* de boro, a qual é uma estrutura hexagonal. O μ_C é calculado como energia total por átomo do DWCNT (8,0)@(13,0) não dopado.

Na tabela 4.1 temos listado os valores para energia de formação bem como a

Tabela 4.1: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga dos DWCNTs (8,0)@(13,0) nas configurações CI, CII, CIII, CIV, CV e CVI.

Sistema	$E_{Form}(\text{eV})$	$\Delta E_{Fermi}(\text{eV})$	Transferência de carga (e^-)
CI	1.29	0.05	0.28
CII	-0.04	-	0.49
CIII	1.13	0.06	0.76
CIV	1.03	0.04	0.75
CV	-0.11	0.01	1.96
CVI	4.32	0.23	3.06

transferência de carga de cada sistema considerado nesta seção, ou seja, CI, CII, CIII, CIV, CV e CVI. Analisando a tabela 4.1, observamos que os DWCNTs (8,0)@(13,0) nas configurações CII e CV apresentam serem os sistemas mais estáveis com uma energia de formação de aproximadamente -0.04 eV e -0.11 eV, enquanto que as configurações CVI e CI apresentam serem os sistemas de menor estabilidade energética com energia de formação de aproximadamente 4.32 eV e 1.29 eV. Assim, podemos sugerir que os DWCNTs (8,0)@(13,0) dopado com N na camada interna tem maior probabilidade de ser sintetizados.

Por meio da análise de população de Mülliken, tabela 4.1, observamos uma transferência de carga de $0.49 e^-$ e $3.06 e^-$ do átomo de N para os tubos, nas configurações CII e CVI. No caso dos sistemas considerados as configurações CI, CIII, CIV e CV, a transferência de carga é $0.28 e^-$, $0.76 e^-$, $0.75 e^-$ e $1.96 e^-$, respectivamente. Portanto considerando a estruturas de bandas e a transferência de carga podemos dizer que o átomo de N comporta-se como doador de elétrons, ou seja, comporta-se como dopante do tipo- n , que está de acordo com os resultados obtidos teoricamente [52, 55].

4.3 DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomo de B

Nesta seção, descreveremos os sistemas composto de DWCNT (8,0)@(13,0) com o átomo de B, substituindo o carbono no tubo externo (SI), tubo interno (SII), em ambos os tubos com os átomos de B na mesma posição na camada externa e interna (SIII) e em em ambos os tubos com os átomos de B em diferentes posição na camada externa e interna (SIV) como mostra a Figura 4.5 (a), (c), (e) e (f), respectivamente. Também realizamos simulações com quatro átomos de B incorporados na camada externa (SV) e quatro átomos de B incorporados na camada interna (SVI). Para uma melhor visualização da região dopada as Figuras 4.5 (b) e (d) mostram o esquema das camadas externa e interna com o dopante, respectivamente. Nesta dissertação o átomo de B será representado pela cor vermelha.

Na Figura 4.5 (b) temos o esquema da região em torno do átomo de B formando ligações com o átomo de C da camada externa (sistema SI), cuja distâncias entre o átomo 1 e seus primeiros vizinhos de C (1-3 e 1-4) é 1.51 Å, ou seja, os átomos de C estão relacionados pelo plano de reflexão. Para a distância B-C quase colinear com o eixo do nanotubo (1-2) a distância de ligação é 1.60 Å. Nesta situação o átomo de B praticamente fica incorporado ao sistema. No sistema SII, esquema mostrado na Figura 4.5 (d), encontramos um pequeno deslocamento do átomo de B para fora do eixo do tubo, promovendo uma distorção local de 0.19 Å. As distâncias correspondentes são de 1.48 Å para as três distâncias B-C (1-2, 1-3 e 1-4). Como ocorre quando o dopante é o átomo de N, podemos sugerir que o átomo de B pode ser facilmente introduzido aos sistemas.

As Figuras 4.6 (a),(b), (c) e (d) mostram as estruturas de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) sem dopagem, configuração SI, configuração SII e configuração SV, respectivamente. A linha tracejada representa o nível de Fermi. Ao contrário do que foi encontrado para o dopante N na seção anterior, o dopante B na camada externa do

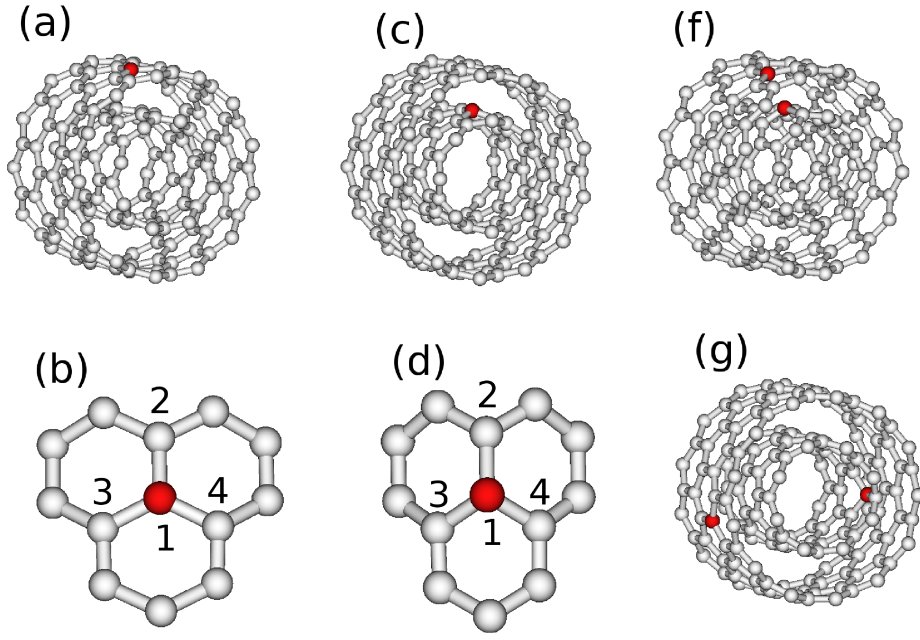


Figura 4.5: Estrutura dos DWCNTs (8,0)@(13,0) nas configurações (a) SI (b) região em torno do dopante referente a configuração SI (c) SII (d) região em torno do dopante referente a configuração SII (e) SIV.

DWCNT produz um deslocamento para baixo do nível de Fermi de aproximadamente 0.08 eV em comparação com o DWCNT puro (ver Figura 4.6 (a) e (b)). Podemos observar também que os níveis degenerados que aparecem no DWCNT sem dopagem são deslocados em torno do nível de Fermi quando este é dopado com B na sua camada externa.

No caso do DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com B na camada interna (sistema SII), a estrutura de bandas do DWCNT sem dopagem e dopado é mostrada na Figura 4.6 (a) e (c), respectivamente. Nesse caso encontramos um deslocamento do nível de Fermi para cima, de aproximadamente 0.03 eV em relação ao DWCNT sem dopagem. Neste caso, o átomo de B não se comporta com um aceitador de elétrons, como geralmente ocorre. Assim, realizamos simulações na qual dopamos o sistema com uma quantidade maior de

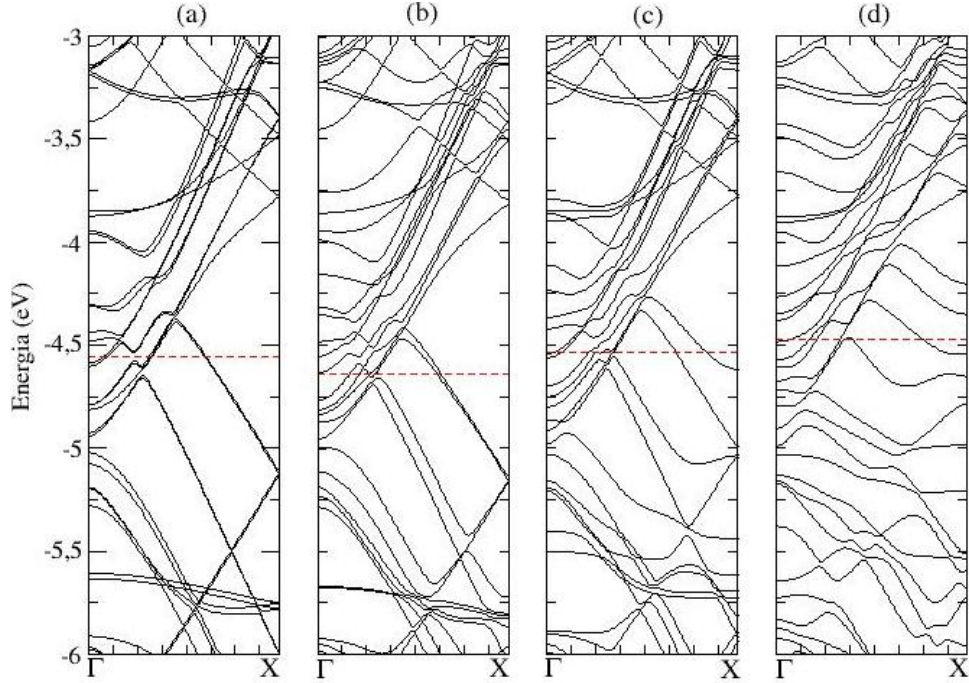


Figura 4.6: Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) sistema não dopado (b) sistema SI (c) SII e (d) SVI. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

átomos de B na camada interna, tendo um total de quatro átomos de B. Através da estrutura de bandas (ver Figura 4.6 (a) e (d)) observamos um maior deslocamento, de aproximadamente 0.09 eV, para cima do nível de Fermi em relação ao DWCNT (8,0)@(13,0) puro. Esse deslocamento para cima do nível de Fermi ocorre devido à carga elétrica acrescentada ao tubo interno que induz uma carga elétrica ao tubo externo que por sua vez tem seus orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) deslocados para cima. Também neste sistema os níveis degenerados que aparecem em torno do nível de Fermi no sistema sem dopagem sofrem um maior deslocamento com a introdução de uma quantidade maior de dopante.

No caso do sistema SV, SIII e SIV, a estrutura de banda mostrada na Figura 4.7 (a) refere-se ao sistema sem dopagem, a Figura 4.7 (b) refere-se ao sistema dopado com quatro átomos de B na camada externa, a Figura 4.7 (c) refere-se a um átomo de

B na camada externa e um átomo de B na camada interna e a Figura 4.7 (d) refere-se a dopagem de quatro átomos de B na camada externa. Novamente, observamos um deslocamento do nível Fermi para baixo de aproximadamente 0.31 eV, 0.05 eV e 0.04 eV para os sistemas SV, SIII e SIV, respectivamente em relação ao DWCNT sem dopagem. Também, observamos que os níveis degenerados do DWCNT puro se abrem em torno do nível de Fermi após a dopagem com B.

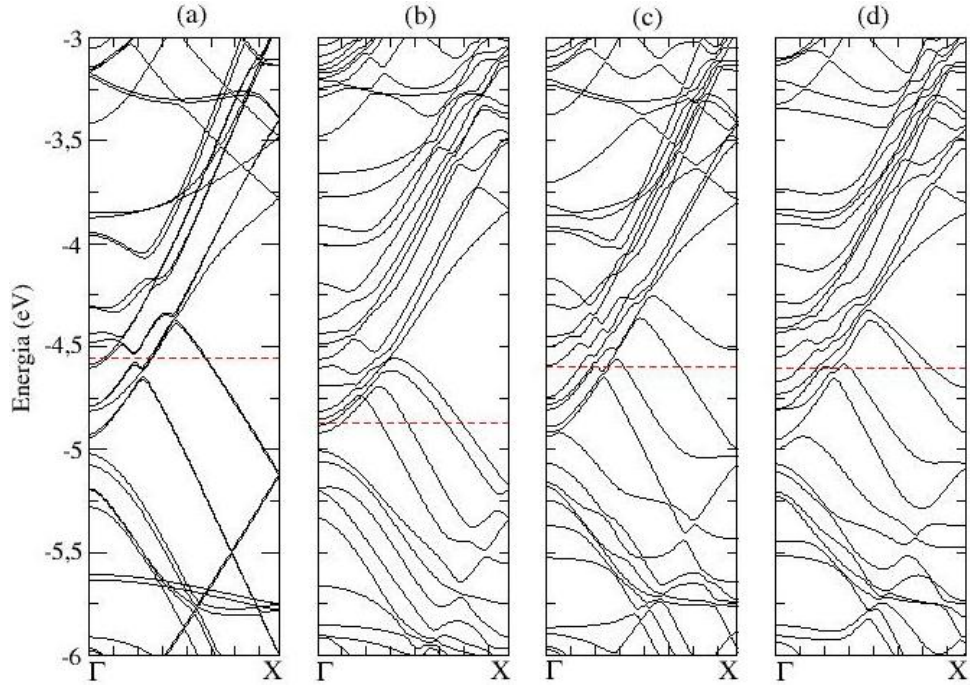


Figura 4.7: Estrutura de bandas dos DWCNTs (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema SV (c) SIII e (d) SIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

A energia de formação dos sistemas do DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com o átomo B, é obtida através da equação 4.1. Os valores obtidos para a energia de formação encontram-se listados na tabela 4.2. Podemos observar que os DWCNTs dopados com B na camada externa são as configurações mais estáveis com energias de formação de -0.33 eV e -0.24 para os sistemas SI e SV, respectivamente. Enquanto que os sistemas SII, SIII, SIV e SVI apresentam energias de formação de 1.10 eV, 0.63 eV, 1.06 eV e 4.53

eV, respectivamente. Portanto, o sistema SVI apresenta ser o sistema menos favorável energeticamente.

Tabela 4.2: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas SI, SII, SIII, SIV, SV e SVI. O sinal negativo na transferência de carga significa que o B recebe carga.

Sistema	$E_{Form}(\text{eV})$	$\Delta E_{Fermi}(\text{eV})$	Transferência de carga (e^-)
SI	-0.33	0.08	-0.68
SII	1.10	0.03	-0.69
SIII	0.63	0.05	-1.14
SIV	1.06	0.04	-1.36
SV	-0.24	0.31	-2.78
SVI	4.53	0.09	-2.61

A tabela 4.2 também apresenta os valores obtidos, por meio da análise populacional de Mülliken, da transferência de carga. Podemos observar que os sistemas SI, SII, SIII, SIV, SV e SVI comportam-se como um dopante tipo- p recebendo $0.68 e^-$, $0.69 e^-$, $1.14 e^-$, $1.36 e^-$, $2.78 e^-$ e $2.61 e^-$, respectivamente. Sendo assim, o átomo de B comporta-se como receptor de elétrons, constituindo assim, um dopante do tipo- p .

4.4 DWCNT (8,0)@(13,0) Dopado com Átomos de Boro e Nitrogênio

Nesta seção descreveremos os resultados estruturais e eletrônicos obtidos para DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com os átomos de B e N. As estruturas relaxadas dos

DWCNTs (8,0)@(13,0) dopados com os átomos de B e N são mostradas na Figura 4.8.

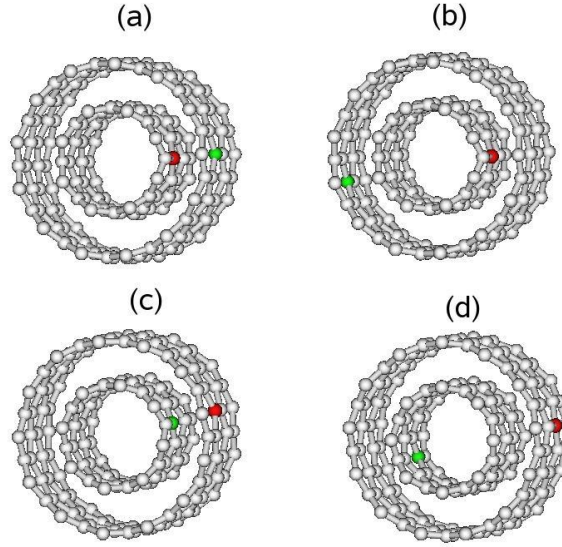


Figura 4.8: Estrutura dos DWCNTs (8,0)@(13,0) na configuração (a) AI, (b) AII, (c) AIII e (d) AIV.

No sistema composto de DWCNTs (8,0)@(13,0) com o átomo de B substituindo o carbono no tubo interno e com o átomo de N substituindo o carbono no tubo externo, ambos os átomos localizados na mesma posição nas referidas camadas, denotamos de configuração AI (Figura 4.8 (a)). No caso, em que temos o sistema formado de DWCNTs (8,0)@(13,0) com o átomo de B substituindo o carbono no tubo interno e com o átomo de N substituindo o carbono no tubo externo, localizados em posições opostas nas respectivas camadas, denotamos de configuração AII. No caso do o átomo de N na camada interna e o átomo de B na camada externa, chamamos as configurações AIII (Figura 4.8 (c)) e AIV (Figura 4.8 (d)), respectivamente, para os que ocupam a mesma posição e posições opostas. As distâncias C-N e C-B correspondem as distâncias descritas anteriormente quando consideramos apenas um tipo de dopante no sistema.

As Figuras 4.9 (a), (b) e (c) mostram as estruturas de banda dos DWCNTs (8,0)@(13,0) puro, sistemas AI e AII, respectivamente. A linha tracejada representa o

nível de Fermi. Podemos observar que o sistema AI o nível de Fermi é deslocado para

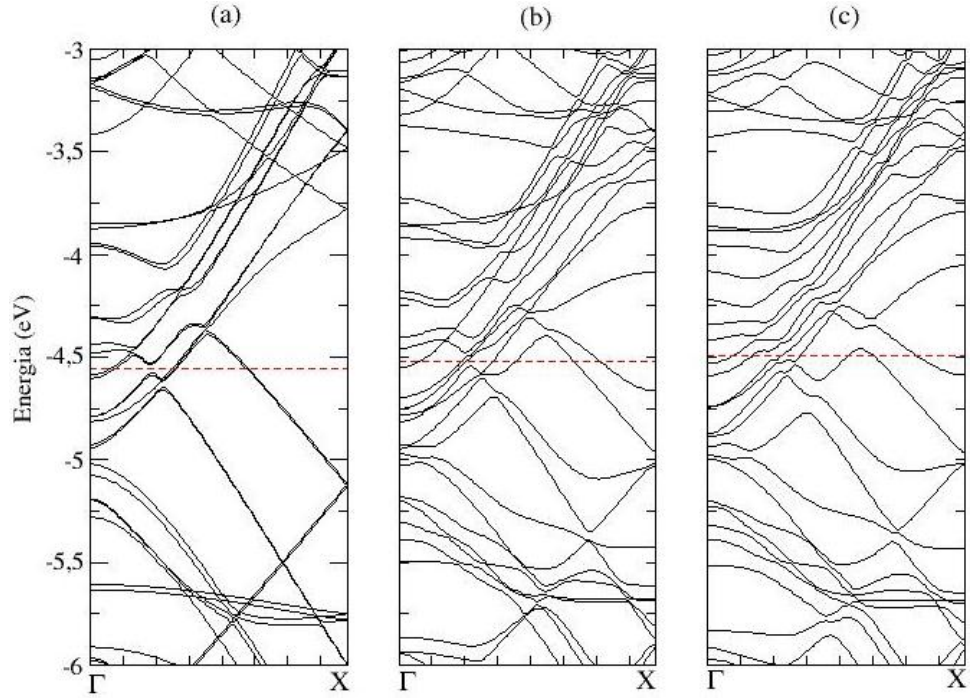


Figura 4.9: Estrutura de bandas do DWCNT (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema AI (c) AII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

cima em relação com DWCNT puro, o valor desse deslocamento é de aproximadamente 0.04 eV. Enquanto, que no sistema AII, obtemos um deslocamento maior do que o sistema AI de aproximadamente 0.06 eV para cima em comparação com DWCNT não dopado. (Figura 4.8 (a)). Já no sistema AIII e AIV, os dopantes produzem um deslocamento para baixo do nível de Fermi em comparação com DWCNT puro, o valor destes deslocamentos de aproximadamente 0.08 eV para o sistema AIII e de aproximadamente 0.07 eV para o sistema AIV (ver Figura 4.10 (a), (b) e (c)). Analisando estas situações podemos sugerir que o dopante da camada externa predomina no deslocamento do nível de Fermi. Como observamos nos casos anteriores de dopagem ocorre deslocamentos dos níveis degenerados em torno do nível de Fermi, quando comparado com DWCNT sem dopagem.

As energias de formação do sistema DWCNT (8,0)@(13,0), quando dopados ao

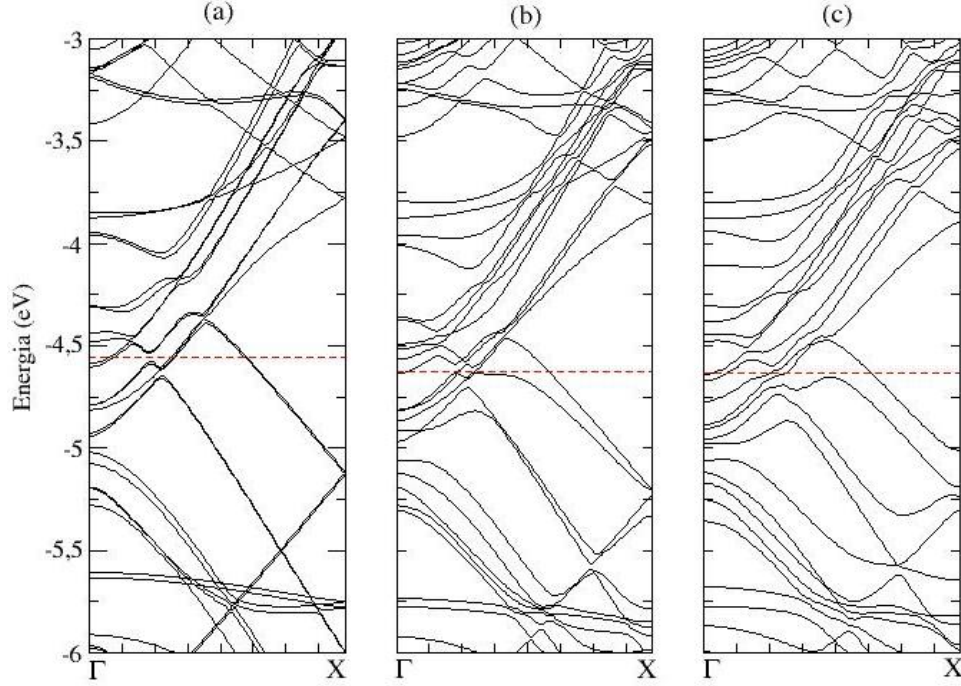


Figura 4.10: Estrutura de bandas do DWCNT (8,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema AIII (c) AIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

mesmo tempo com os átomos de B e N são calculadas através da equação:

$$E_{Form} = E_{tubo+X+Y} - E_{tubo} - n_X\mu_X - n_Y\mu_Y + n_C\mu_C, \quad (4.2)$$

onde $E_{tubo+X+Y}$ é a energia total do nanotubo dopado com X(=B ou N) e Y(=B ou N) sendo $X \neq Y$, E_{tubo} é a energia total do nanotubo sem dopagem, μ_X , μ_Y e μ_C são os potenciais químicos dos átomos de X, Y, C, respectivamente mesmos obtidos como descritos anteriormente. n_X , e n_Y são os números de átomos X e Y inseridos e n_C é o número de átomo de C removido.

Na tabela 4.3 temos listados os valores para a energia de formação bem como a transferência de carga de cada sistema considerado nesta seção, ou seja, AI, AII, AIII e AIV.

Podemos observar na tabela 4.3 que os sistemas AIII e AIV são os DWCNTs

Tabela 4.3: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas AI, AII, AIII e AIV. O sinal negativo significa que o átomo de B recebe carga.

Sistema	E_{Form} (eV)	ΔE_{Fermi} (eV)	Transferência de carga (e^-)
AI	2.38	0.04	1.00
AII	1.98	0.06	0.94
AIII	0.04	0.08	-1.19
AIV	-0.18	0.07	-1.13

(8,0)@(13,0) mais estáveis em comparação com outros sistemas, cujo o valor de suas energias de formação são 0.04 eV para o sistema AIII e -0.18 eV para o sistema AIV, sendo este último o mais favorável energeticamente. Este resultado está em concordância com os casos estudados anteriormente, onde verificamos que o átomo de N no tubo interno é o que apresenta maior estabilidade. Através da análise populacional de Mülliken, observamos que nos sistemas AI e AII transferem carga para o sistema, sendo que o sistema AI transfere $1.00 e^-$ e o sistema AII transfere $0.94 e^-$. Entretanto, o sistema AIII e AIV os dopantes receberam carga proveniente do DWCNT (8,0)@(13,0) sendo que estes sistemas recebem aproximadamente $1.19 e^-$ e $1.13 e^-$, respectivamente.

4.5 DWCNT (6,0)@(13,0) Dopado com Átomo de N

Nesta seção descreveremos os resultados obtidos para DWCNT (6,0)@(13,0) dopado com átomo de N. A Figura 4.11 mostra as estruturas relaxada das diferentes configurações contendo 152 átomos na célula unitária com o átomo de N substitucional. A Figura 4.11 (a) corresponde a estrutura otimizada com um átomo de N substituindo um átomo de C

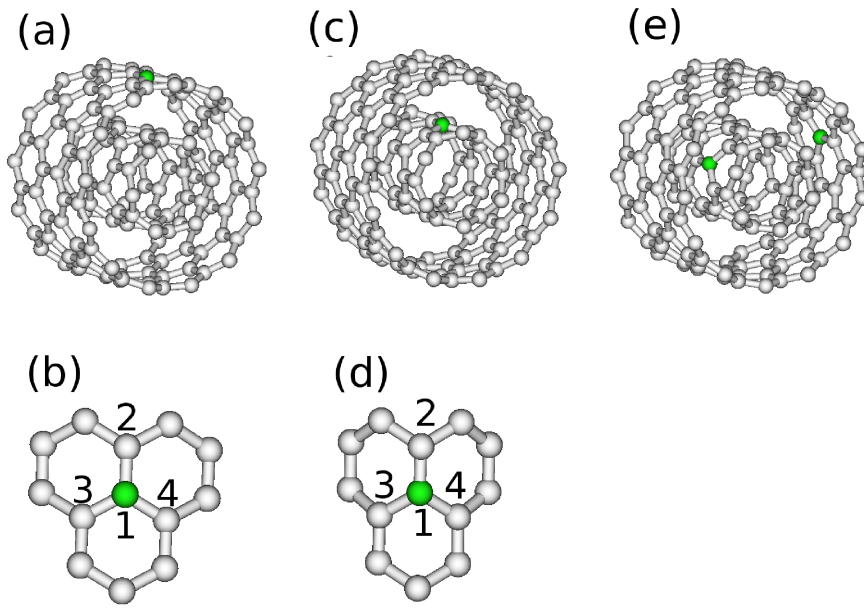


Figura 4.11: Estrutura do DWCNT (6,0)@(13,0) na configuração (a) EI, (b) região em torno do dopante referente ao sistema EI (c) EII (d) região em torno do dopante referente ao sistema EII e (e) EIII.

no nanotubo externo (EI). A Figura 4.11 (b) mostra esquematicamente a região em torno do dopante e suas respectivas ligações C-N, onde a ligação dos átomos 1-2 é de 1.40 Å, enquanto a ligação dos átomos 1-3 e 1-4 é de 1.44 Å. A Figura 4.11 (c) e (d) apresenta a estrutura otimizada com um dopante N no nanotubo interno (EII) e o esquema das ligações C-N mais relevantes, respectivamente. Neste caso as ligações C-N é de 1.40 Å, nas três ligações C-N. Nas duas configurações (EI e EII) as ligações C-N estão muito próximas da ligação C-C que é 1.43 Å. Na Figura 4.11 (e) temos a estrutura otimizada com o átomo de N no tubo interno e no tubo externo ocupando posições diferentes (EIII), onde as ligações C-N tem os mesmos valores observados nos sistemas EI e EII. Aqui também consideramos a situação onde temos oito átomos de N no sistema (EIV), sendo quatro átomos de N distribuídos aleatoriamente na camada externa e quatro átomos de N na camada interna.

As propriedades eletrônicas dos DWCNTs (6,0)@(13,0) foram analisadas através

das estruturas de banda de cada sistema considerado. Nas Figuras 4.12 temos as estruturas de bandas dos DWCNTs (6,0)@(13,0) puro, sistemas EI e EII representadas nas Figuras 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente. A estrutura de banda do DWCNT

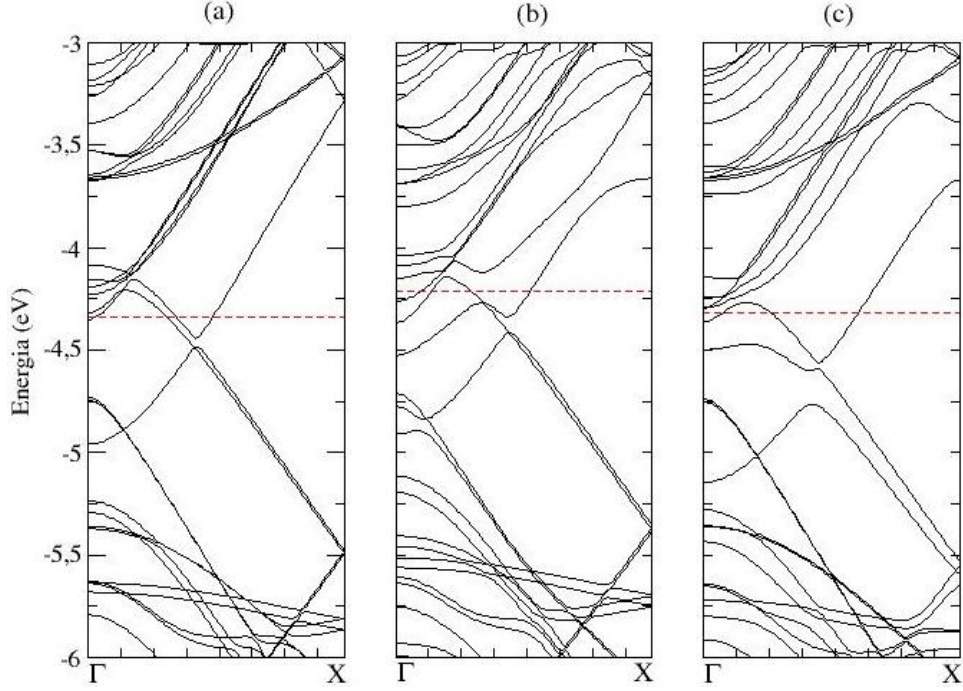


Figura 4.12: Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema EI (c) sistema EII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

(6,0)@(13,0) puro (ver Figura 4.12 (a)) nos mostra que ambas as camadas tornaram-se metálicas, apesar da camada externa ser semicondutora. Isto, advém do *orvelap* dos *gaps* individuais dos SWCNTs metálicos (6,0) e semicondutor (13,0). Os sistemas EI e EII apresentam deslocamentos do nível de Fermi para cima em comparação com sistema puro (ver Figuras 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente) sendo que os valores destes deslocamentos são: 0.12 eV para o sistema EI e de aproximadamente 0.02 eV para o sistema EII sempre considerando o sistema puro como referência. Na Figura 4.13(a), (b) e (c), temos as estruturas de banda dos DWCNTs (6,0)@(13,0), respectivamente, sistema puro, sistema EIII e sistema EIV. Podemos observar que o nível de Fermi apresenta maior

deslocamento na configuração EIV, ou seja, quando o sistema possui oito átomos de N. Os valores destes deslocamentos são: 0.15 eV para o sistema EIII e de 0.47 eV para o sistema EIV comparado com o sistema puro. Em todas as configurações consideradas os níveis degenerados que aparecem no sistema puro sofrem deslocamento após a introdução do dopante, sendo que a separação é mais pronunciada em torno do nível de Fermi.

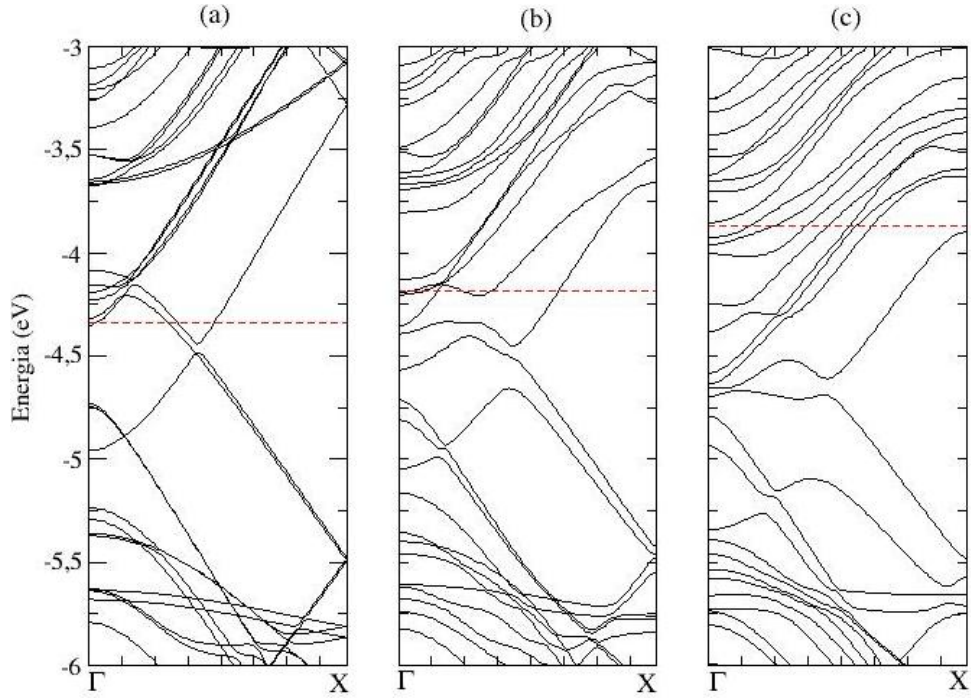


Figura 4.13: Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema EIII (c) EIV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

A energia de formação dos sistemas DWCNTs (6,0)@(13,0) dopado com átomo de N, são obtidos através da equação 4.1. Os valores calculados para a energia de formação e transferência de carga encontram-se listados na tabela 4.4. Analisando os valores das energias de formação listados na tabela 4.4 podemos observar que o sistema dopado com o átomo de N na camada interna do tubo apresenta ser o mais estável (configuração EII) em comparação com os outros, cujo o valor de sua energia é de 0.08 eV. Enquanto, que o sistema EIV apresenta ser o menos estável energeticamente comparados com os outros

Tabela 4.4: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas EI, EII, EIII e EIV.

Sistema	E_{Form} (eV)	ΔE_{Fermi} (eV)	Transferência de carga (e^-)
EI	0.85	0.12	0.39
EII	0.08	0.02	0.41
EIII	0.77	0.15	0.81
EIV	3.97	0.47	3.17

sistemas, com um valor de sua energia de formação obtido de 3.97 eV.

As transferências de carga foram obtidas através da análise populacional de Müliken e são listadas na tabela 4.4. A configuração EIV apresenta uma maior transferência de carga, transferindo aproximadamente $3.17 e^-$ para o DWCNT. Enquanto a configuração EI transfere $0.39 e^-$. Como esperado e confirmado via estrutura de bandas o átomo de N atua como um doador de elétrons para o DWCNT (6,0)@(13,0). Assim, o átomo de N comporta-se com dopante do tipo- n .

4.6 DWCNT (6,0)@(13,0) Dopado com Átomos de B

Nesta seção descreveremos os resultados obtidos para o DWCNT (6,0)@(13,0) na qual o átomo de B é o dopante. Neste caso, para sistema DWCNT (6,0)@(13,0) dopado com o átomo de B, foram feitas simulações com as seguintes configurações: configuração GI em que apenas um átomo de B substitui um átomo de C na camada externa, Figura 4.14(a), configuração GII em que apenas um átomo de B substitui um átomo de C na camada interna, Figura 4.14 (c), configuração GIV em que temos um átomo de B na camada externo e outro na camada interna localizados em posições opostas, Figura 4.14

(e). Também foram feitas simulações, onde usamos uma configuração em que oito átomos de B substituem oito átomos de carbono (quatro na camada interna e quatro na camada externa), configuração GV, distribuídos aleatoriamente no sistema. Também esquematizamos a região em torno do dopante para melhor identificar as ligações C-B nas camadas externas e internas, mostradas nas Figuras 4.14 (b) e (d), respectivamente. Sendo que as ligações C-B entre o átomo 1-2 é de 1.50 Å e a ligação entre os átomos 1-3 e 1-4 é de 1.53 Å. Já no tubo interno, as ligações C-B entre os átomos 1-2, 1-3 e 1-4 é de 1.50 Å.

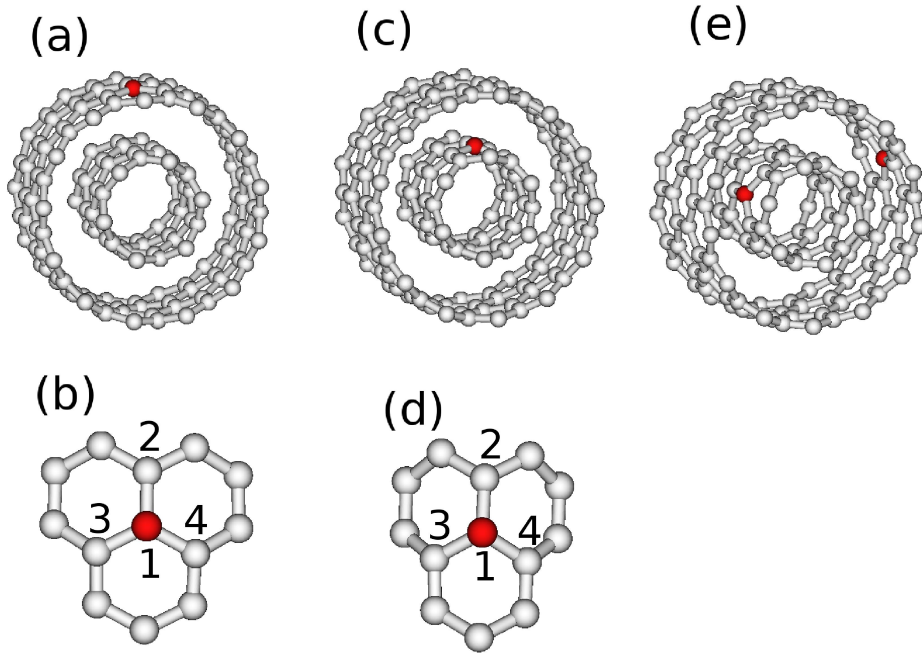


Figura 4.14: Estrutura do DWCNT (6,0)@(13,0) nas configurações (a) GI, (b) região em torno do dopante referente ao sistema GI (c) GII (d) região em torno do dopante referente ao sistema GII (e) GIII.

Na Figura 4.15 temos as estruturas de bandas dos DWCNTs (6,0)@(13,0), usadas para analisar as propriedades eletrônicas. A Figura 4.15 (a) corresponde a estrutura de banda do DWCNT (6,0)@(13,0) puro, utilizada na comparação com os sistemas GI (Figura 4.14 (b)) e sistema GII (Figura 4.14 (c)). Podemos observar o deslocamentos do nível de

Fermi para baixo nestes dois sistemas, GI e GII, em comparação com o DWCNT puro. Este deslocamento, como podemos observar é mais pronunciado para o sistema GI sendo seu deslocamento de 0.32 eV. Enquanto, que no sistema GII o deslocamento é de 0.03 eV, quando comparado com o sistema puro.

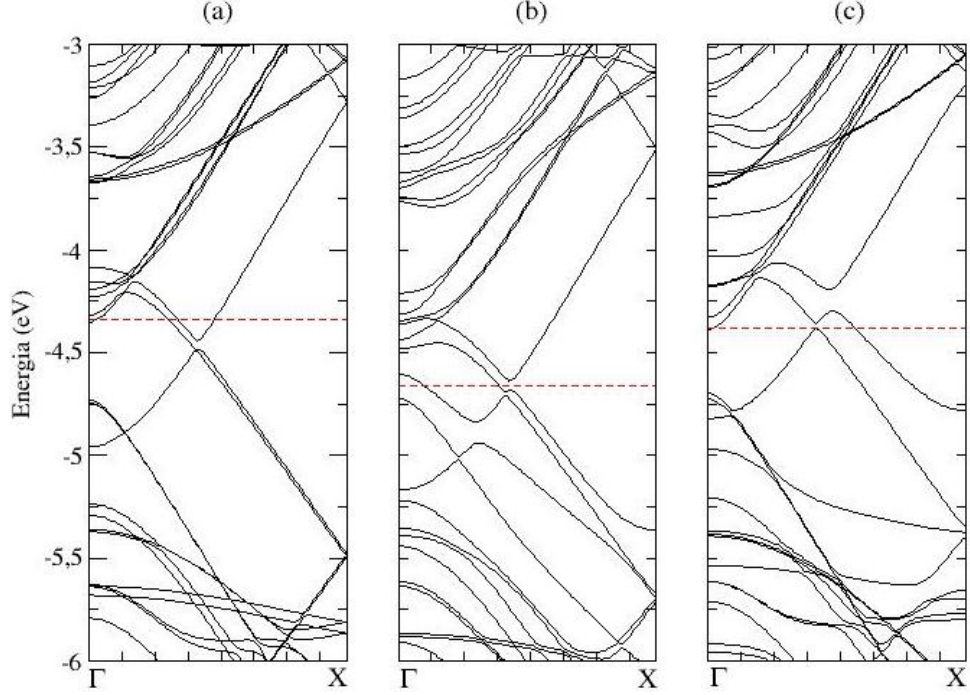


Figura 4.15: Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema GI e (c) sistema GII. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Na Figura 4.16 (a), (b) e (c) temos as estruturas de banda dos DWCNTs (6,0)@(13,0) puro, sistemas GIII e GIV, respectivamente. Comparando as Figuras 4.16 (b) e (c) com a Figura 4.16 (a), observamos que a dopagem com o átomo de B no DWCNT (6,0)@(13,0) produz deslocamentos do nível de Fermi para baixo em comparação com o DWCNT puro. Os valores destes deslocamentos são de 0.34 eV para o sistema GIII e de 0.86 eV para o sistema GIV. Também podemos observar que os níveis degenerados próximos ao nível de Fermi se separam com a presença do dopante, nos sistemas considerados.

As energias de formação para estes sistemas, também foram obtidas via equação

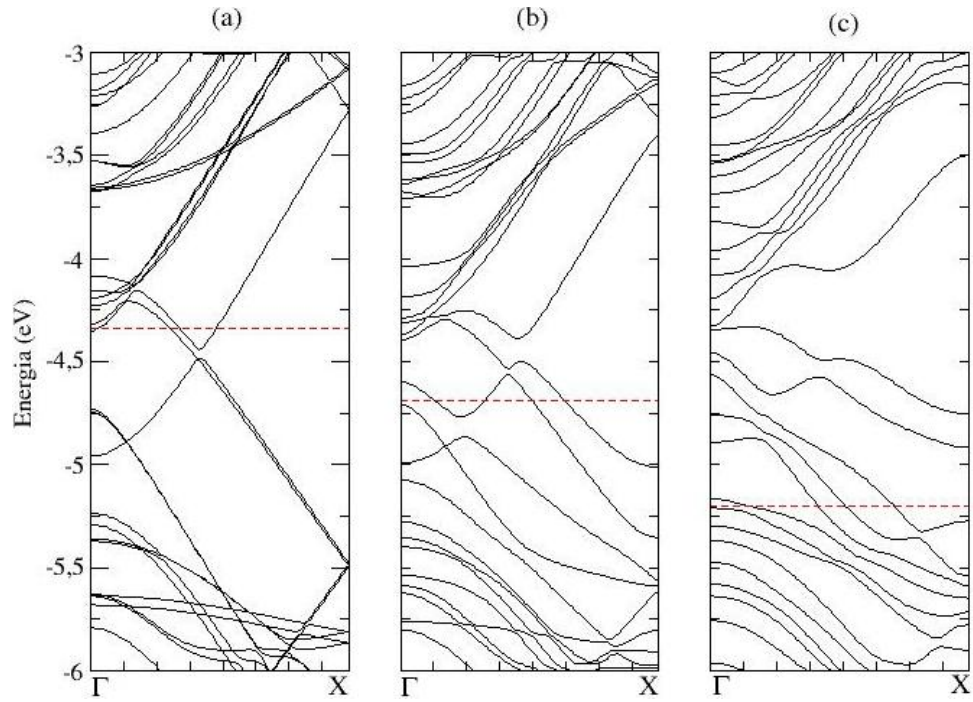


Figura 4.16: Estrutura de bandas do DWCNT (6,0)@(13,0) (a) não dopado (b) sistema GIV (c) GV. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

4.1. A tabela 4.5 mostra os valores obtidos para as energias de formação e transferência de carga dos sistemas considerados nesta seção.

Os valores tabelados das energias de formação, mostram que o sistema GI é mais favorável energeticamente quando comparado com os outros sistemas. Sendo o sistema GIV o menos favorável energeticamente. Através da análise populacional de Mülliken podemos ver que o átomo de B recebe carga do tubo, sendo que no caso da configuração GIV, o átomo de B recebe uma carga total de aproximadamente $5.7 e^-$ (aproximadamente $0.7 e^-$ cada átomo de B recebe). O átomo de B comporta-se como dopante do tipo- p como pode ser verificado através da estrutura de bandas destes sistemas. Desta forma, o átomo de B é um receptor de elétrons.

Tabela 4.5: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga para os sistemas GI, GII, GIII e GIV. O sinal negativo dos valores da transferência de carga representa que o átomo de B receptor de elétrons.

Sistema	$E_{Form}(\text{eV})$	$\Delta E_{Fermi}(\text{eV})$	Transferência de carga (e^-)
GI	0.68	0.32	-0.81
II	0.76	0.03	-0.84
GIII	1.36	0.34	-1.63
GIV	6.01	0.86	-5.71

Com o intuito de encontrar uma relação entre a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga dos sistemas considerados agrupamos os respectivos resultados em uma única (ver tabela 4.6). Na tabela cada configuração de dopagem no sistema DWCNTs (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) foi definido da seguinte forma:

- **I** representa o sistema DWCNT dopado com o átomo de N ou B na sua camada externa;
- **II** representa o sistema DWCNT dopado com átomo de N ou B na sua camada externa;
- **III** representa o sistema DWCNT dopado com dois átomos de N ou B (um átomo na camada externa e o outro na camada interna, sendo que esses átomos estão disposto um sobre o outro);
- **IV** representa o sistema DWCNT dopado com dois átomos de N ou B (um átomo na camada externa e o outro na camada interna, sendo que estes átomos estão localizados nas camadas em posições opostas);
- **V** representa o sistema DWCNT dopado com quatro átomos de N ou B na sua camada externa;
- **VI** representa o sistema DWCNT dopado com quatro átomos de N ou B na sua camada interna;
- **VII** representa o sistema DWCNT dopado com oito átomos de N ou B (quatro átomos na sua camada externa e quatro átomos na sua camada interna);

Analisando a tabela (4.6) observamos que existe uma sistemática quanto ao número de dopantes introduzidos nos sistemas DWCNTs (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0), a qual obedece a relação:

$$X = N_1 \times n + N_2 \times n \quad (4.3)$$

onde X é a transferência de carga total do sistema, N_1 é o sistema com um dopante externo, N_2 é o sistema com um dopante interno e n é o número de dopantes.

Tabela 4.6: Dados referentes a energia de formação, deslocamento do nível de Fermi e transferência de carga (ΔQ) dos DWCNTs (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) dopado com átomos de N e B. A seta para cima refere-se ao deslocamento para cima do nível de Fermi enquanto a seta para baixo refere-se ao deslocamento do nível de Fermi para baixo.

(8,0)@(13,0)	I	II	III	IV	V	VI	VII
N							
E_{Form} (eV)	1.28	-0.04	1.13	1.03	-	-0.11	4.32
ΔE_{Fermi} (eV)	0.05 $\uparrow$	-	0.06 $\uparrow$	0.04 $\uparrow$	-	0.01 $\uparrow$	0.23 $\uparrow$
ΔQ	0.28	0.49	0.76	0.75	-	1.96	3.06
B							
E_{Form} (eV)	-0.33	1.10	0.63	1.60	-0.24	4.53	-
ΔE_{Fermi} (eV)	0.08 $\downarrow$	0.03 $\uparrow$	0.05 $\downarrow$	0.04 $\downarrow$	0.31 $\downarrow$	0.09 $\uparrow$	-
ΔQ	-0.68	-0.69	-1.14	-1.36	-2.78	-2.61	-
(6,0)@(13,0)	I	II	III	IV	V	VI	VII
N							
E_{Form} (eV)	0.85	0.08	-	0.77	-	-	3.97
ΔE_{Fermi} (eV)	0.12 $\uparrow$	0.02 $\uparrow$	-	0.15 $\uparrow$	-	-	0.47 $\uparrow$
ΔQ	0.39	0.41	-	0.81	-	-	3.17
B							
E_{Form} (eV)	0.68	0.76	-	1.36	-	-	6.01
ΔE_{Fermi} (eV)	0.32 $\downarrow$	0.03 $\downarrow$	-	0.34 $\downarrow$	-	-	0.86 $\downarrow$
ΔQ	-0.81	-0.84	-	-1.63	-	-	-5.71

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais dos DWNTs do tipo *zig-zag* formados por dois nanotubos SWNTs, onde usamos uma combinação de camadas dos SWNTs em que ambas as camadas são semicondutoras formando o sistema $(8,0)@(13,0)$ e uma combinação de SWNTs com uma camada metálica no tubo interno e uma camada semicondutora no tubo externo correspondendo ao sistema $(6,0)@(13,0)$. Estes dois sistemas foram dopado com átomos de N e B em diferentes posições, formando assim diferentes configurações. Para fazermos esta investigação realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade.

Nossos resultados mostram que as camadas do DWNT $(8,0)@(13,0)$ sem dopagem, onde os SWNTs são ambos semicondutores, tornam-se metálicas e a combinação $(6,0)@(13,0)$ onde o SWNT é metal no tubo interno e semicondutor no tubo externo, também são metálicas. Essas transições de fases advém do fato das distâncias das intercamadas do tubo serem pequena (≈ 2.5 Å para DWCNT $(8,0)@(13,0)$ e ≈ 2.8 Å para DWCNT $(6,0)@(13,0)$), ocasionando um *overlap* dos *gaps* individuais dos SWNTs. Esperamos que se as distâncias entre camadas forem suficientemente grandes, na ordem de ≥ 4.7 Å, não ocorreria essa transição de fase para metal e os DWCNTs permaneceriam com suas

propriedades eletrônicas originais. O estudo das propriedades eletrônicas do DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com o átomo de N mostram que a dopagem no tubo interno é energeticamente mais favorável, já este sistema apresenta uma energia de formação mais baixa em relação as outras configurações de dopagem. Através da análise das estruturas de bandas e da população de Mülliken dos sistemas DWCNTs (8,0)@(13,0) dopados com o átomo de N observamos que o átomo de N transfere carga para o tubo, comportando-se como um dopante tipo-*n*.

O cálculo da energia de formação do DWCNT (8,0)@(13,0) dopado com átomo de B revela que a configuração mais estável é aquela que contém o dopante na camada externa. A análise da estrutura de banda das configurações dopadas com o átomo de B são acompanhadas de um deslocamento para baixo do nível de Fermi em relação ao sistema não dopado, exceto na configuração em que o dopante ocupa a camada interna do sistema DWCNT (8,0)@(13,0), onde o deslocamento de Fermi é para cima. Os deslocamentos do nível de Fermi para baixo significam que o átomo de B atua como um aceitador de elétrons, como esperado. No caso em que o nível de Fermi desloca para baixo, possivelmente se deve ao fato do tubo interno induzir uma carga elétrica no tubo externo. Através dos resultados obtidos através da análise populacional de Mülliken, podemos concluir que o átomo de B age como dopante do tipo-*p*.

Para o DWCNT dopado simultaneamente com os átomos de B e N, encontramos que o sistema no qual o dopante N encontra-se no tubo interno e o dopante B localizado no tubo externo, é o sistema energeticamente mais favorável, fato este observado através do cálculo da energia de formação destes sistemas. Também observamos, através do deslocamento do nível de Fermi na estrutura de banda, que as configurações com o dopante N na camada externa comportam-se como dopante do tipo-*n*. Enquanto, que as configurações com o dopante B na camada externa comportam-se como dopante do tipo-*p*.

As geometrias relaxadas dos sistemas DWNT (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) nos leva

a sugerir que tanto o átomo de N como o átomo de B podem ser facilmente introduzidos, pois estes dopantes tendem a ocupar a posição do carbono sem introduzir distorções na geometria. Para o sistema DWNT (6,0)@(13,0) dopado com N, nossos cálculos da energia de formação mostram que a configuração mais estável é aquela em que o dopante N encontra-se no tubo interno. Quando o sistema DWCT (6,0)@(13,0) é dopado com B, a configuração mais favorável é aquela em que o átomo de B encontra-se no tubo externo. Através da estrutura de banda e da análise da população de Mülliken do sistema DWNT (6,0)@(13,0) dopado com N encontramos que o sistema dopado com o átomo de N produz um deslocamento do nível Fermi para cima em comparação com o sistema puro. Portanto, o átomo de N comporta-se como dopante do tipo-*n*. No caso do DWCNT (6,0)@(13,0) dopado com o átomo de B, analisando a estrutura de banda e a população de Mülliken, observamos que o deslocamento do nível de Fermi é para baixo quando comparado ao sistema puro. Logo, o átomo de B neste sistema comporta-se como dopante do tipo-*p*.

Em resumo, embora seja possível dopar ambos os sistemas DWCNT (8,0)@(13,0) e (6,0)@(13,0) com átomos de N e B, estes sistemas apresetarão maior estabilidade quando dopados com o átomo de N na camada interna e o átomo o átomo de B na camada externa. Dependendo da localização e da quantidades de dopantes N e B teremos propriedades eletrônicas diferentes. A dopagem de DWNTs é uma promissora área de estudos e aplicações de nanotubos de dupla camada certamente afetarão as tecnologias existentes atualmente. Muitos trabalhos necessitam ser desenvolvidos nesta área para que num futuro próximo esteja presente em nosso dia-a-dia.

Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press, London, 2005.
- [4] P. N. D'yachkov and D. V. Makarov, *Phys. Rev. B* **74**, 155442 (2006).
- [5] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **99**, 1787 (1999).
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg, **Graphite Fibers and Filaments**, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [7] J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls, T. Burchell, *Carbon* **38**, 953 (2000).
- [8] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [9] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Varquez, R. Beyeres, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [10] Charles, Kittel. **Introduction to Solid State Physics**, 8a ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] H. Dai, *Surf. Sci.* **500**, 218 (2002).

- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993).
- [13] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Scient.* **85**, 324 (1997).
- [14] W. Ren, F. Li, J. Chen, S. Bai, H. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 196 (2002).
- [15] W. Z. Li, J. G. Wen, M. Sennett, Z. F. Ren, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 299 (2003).
- [16] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu, S. Xie, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 63 (2002).
- [17] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.* **10**, 249 (2000).
- [18] Leonard I, Schiff. **Quantum Mechanics**. 3a ed., McGraw-Hill, Singapore, 1968.
- [19] M. Born, J. R. OppenheimerLeonard, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [20] C. J Ballhausen, A. E. Hansen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **23**, 15 (1972).
- [21] Martin, Richard. **Electronic Struture: basic theory and practical methods**. Cambridge, United Kingdom, 2004.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [23] Vianna, J. D. M.; Fazzio, Adalberto; Canuto, Sylvio. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory" **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica** , Livraria da Física, São Paulo, p. 1-37, 2002.
- [26] P. Ziesche, S. Kurth, J. Perdew, *Computational Materials Science* **11**, 122 (1998).
- [27] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1991).
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3068 (1988).
- [31] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [32] G. B Bachelet, D. R. Hamann, M Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [33] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 8503 (1991).
- [34] G. P. Kerker, *J. Phys. C: Solid State Phys* **13**, L189 (1980).
- [35] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Garcia. *User's Guide SIESTA 0.11f1*, Madri, Espanha.
- [36] M. V. Fernández-Serra, J. Junquera, C. Jelsch, C. Lecomte, E. Artacho *Solid State Commun.* **116**, 395 (2000).
- [37] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [38] C. Elsaesser, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun, M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 4371 (1987).
- [39] O. F. Sankey, D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [40] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [41] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seiferti, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [42] H. J. Monkhorstand, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976).
- [43] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Nature* **356**, 776 (1992).

- [44] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [45] W. Ren, F. Li, J. Chen, S. Bai, H-M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 196 (2002).
- [46] L. Li, F. Li, C. Liu, H-M. Cheng, *Carbon* **43**, 623 (2005).
- [47] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu, S. Xie, *Chem. Phys. Lett* **359**, 63 (2002).
- [48] L. Sun, F. Banhart, A. V. Krashenninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, P. M Ajayan, *Science* **312**, 1199 (2006).
- [49] R. Moradian, S. Azadi, H. Reffi-Tabar, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 176209 (2007).
- [50] D. L. Carrol.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2332 (1998).
- [51] X. Blasé.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5078 (1999).
- [52] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tkleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D. L. Carrol, *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
- [53] P. S. Grosewald, P. L. Walker Jr., *Tanso* **61**, 52 (1970).
- [54] J. W. McClure, *Phys. Rev.* **119**, 606 (1960).
- [55] M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones, *Carbon* **40**, 1665 (2002).
- [56] S. Y. Kim, J. Lee, C. W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 300 (2005).
- [57] B. K. Teo, **EXAFS: Basic Priciples and Data Analysis**, Springer-Verlag, Berlim, 1986.

Anexo

Trabalho apresentado em congresso internacional.

- S. Guerini; LIMA, W. J. M; P. D. L. Azevedo. *Theoretical studies doped double-wall carbon nanotubes*. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007, Ouro Preto-MG.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais.

- LIMA, W. J. M. ; S. Guerini ; D. L. Azevedo. Efeitos de dopagem em nanotubos de parede dupla. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço- MG. Livro de Resumos, 2007.
- LIMA, W. J. M. ; S. Guerini ; D. L. Azevedo. Estudo de Primeiros Princípios em Nanotubos de Carbono de Camada Dupla Dopado com Nitrogênio. XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal- Rio Grande do Norte. Livro de Resumos, 2007.